北京大学百年化学经典

化学卷

中国科学技术经·典·文·库

# 统计力学及其在物理化学中的应用

唐有祺 著

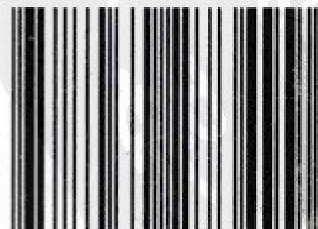


科学出版社
www.sciencep.com

( O-3883.0101)

北京大学百年化学经典

| | |
|---|---|
| 化学热力学导论 | 傅 鹰 编著 |
| 统计力学及其在物理化学中的应用 | 唐有祺 著 |
| 对称性原理 | 唐有祺 著 |
| 高分子合成化学（上册） | 冯新德 著 |
| 电解质溶液理论导论（修订版） | 黄子卿 著 |
| 电分析化学导论 | 高小霞 等 编著 |
| 放射化学 | 刘元方 江林根 著 |
| 化学分析原理 | 张锡瑜 等 编著 |
| 稀土的溶剂萃取 | 徐光宪 袁承业 等 著 |
| 液晶高分子 | 周其凤 王新久 著 |



ISBN 978-7-03-027349-9

定价：98.00元

销售分类建议：化学

中国科学技术经典文库
北京大学百年化学经典

# 统计力学及其在物理化学中的应用

唐有祺　著

科 学 出 版 社
北　京

## 内 容 简 介

本书针对一般物理化学工作者的基础和需要阐述了统计力学的原理和方法，并系统地介绍了统计力学在物理化学领域中的各项应用.全书分为十四章.从介绍玻耳兹曼分布定律的第一章到沟通热力学与统计力学的第五章以及交待系综原理的第十章是全书中阐述统计力学原理和方法的部分.而其余八章分别介绍统计力学在平衡常数、速度常数、绝对熵、简并气体、不完全气体、稠密气体和液体、晶体和正规溶体等方面的应用.为了帮助和引导读者学习，还附了三百多个习题.

本书可以作为需要物理化学基础知识较多的化学工作者和其他科学工作者学习统计力学的入门书.

**图书在版编目(CIP)数据**

统计力学及其在物理化学中的应用/唐有祺著.—北京：科学出版社，2010
(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)
ISBN 978-7-03-027349-9

Ⅰ.①统… Ⅱ.①唐… Ⅲ.①统计力学-应用-物理化学 Ⅳ.①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 076822 号

科 学 出 版 社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
骏 杰 印 刷 厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
1964 年 5 月第 一 版 开本：B5(720×1000)
2010 年 5 月第四次印刷 印张：29 1/2
印数：44 161—45 660 字数：497 000

**定价：98.00 元**

(如有印装质量问题，我社负责调换)

# 《北京大学百年化学经典》序

## ——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系1910年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910年4月30日，化学门招收了7名首届学生；1917年开始招收研究生，首批共14人。1919年，化学门正式更名为化学系。1952年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994年更名为化学与分子工程学院。2001年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近15 000名专业人才，其中本科生约12 000名，硕士生约1600名，博士生1000余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典，从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程，以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用共举的学术传统，也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代，知识的更新日新月异，然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作，我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是，该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作，不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上，北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著，在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的 1914 年，第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材，包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》，由北京大学出版部出版，是中国首批大学化学教材。20 世纪 50 年代以来，徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持，我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作，同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌!

北京大学化学与分子工程学院 院长
中国科学院院士
2010 年 4 月

# 绪　　论

说得扼要一点，我们给本书提出的任务是，针对一般物理化学工作者的基础和需要来阐述统计力学的基本原理和方法，并系统地介绍统计力学在物理化学领域中的各项应用．下面我们将对这个任务所涉及的若干问题有所说明．

物理化学工作者为什么需要掌握统计力学的基本原理和方法呢？为了说明得简单明了，我们可以把物理化学的研究对象分成化学过程和化学物质的组成、结构与性能之间的联系这样两个方面．我们都知道，化学过程的阐明和推算最后都离不开那些能反映与过程有关的结构和机制的微观模型以及从微观模型来联系宏观现象的统计理论．而在揭示和阐明化学物质的组成、结构与性能之间的联系时，我们不论从物质的宏观表现来认识微观结构，或者从物质的微观结构来推测宏观性能，都会需要联系微观与宏观的统计理论．

那么，我们要在本书中阐述其基本原理和方法的统计力学又是一种怎样的统计理论呢？统计力学主要是关于物质体系平衡性质的统计理论．在统计力学中，物质体系是一个由大量按照一定的力学规律运动的分子和原子等组成和达成平衡的体系．根据分子和原子的运动及其规律，统计力学为体系的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的统计规律和原理．在这些规律和原理中，也包括热力学的三个定律．而统计力学在揭示三个热力学定律的同时，还对规律性的根源作出了阐明．在这些统计规律和原理的基础上，统计力学还得出了从分子和原子水平上的微观量的统计平均来推算体系平衡性质的统计方法．在这里，统计力学也已对热力学有所补充和提高．

我们知道，一个物理化学工作者一般首先是一个化学工作者．在综合大学中，物理化学专门组也是设在化学专业中的．这种情况本身是十分合理的．但在统计力学中，我们一般会遇到不少对化学工作者来说比较生疏和困难的物理概念和思路．因此，本书对如何针对物理化学工作者的基础来阐述统计力学的原理和方法，提得比较明确．

最后，我们要对全书内容的安排有一个轮廓的交代．从介绍玻耳兹曼(Boltzmann)分布定律的第一章到沟通热力学与统计力学的第五章以及交代系综原理的第十章是全书中阐述统计力学原理和方法的部分．而在其余八章中，我们对统计力学的原理和方法在平衡常数、速度常数、绝对熵、简并气体、不完全气体、稠密气体和液体、晶体以及正规溶体等方面的应用，进行了系统的轮廓的介绍．

# 目　　录

# 第一章　玻耳兹曼分布定律

作为介绍统计力学基本原理和方法的第一步，本章先要交待什么是分布、什么是能量分布、什么是玻耳兹曼分布以及什么是玻耳兹曼分布定律等问题. 玻耳兹曼分布定律(1896)是一个从大量自然现象和实验事实中总结出来并久经实践考验的自然规律.

在本章中，我们将通过麦克斯韦(Maxwell)速度分布、气体分子平动能分布以及晶体中原子振动能分布等来交待什么是分布和什么是玻耳兹曼分布等问题. 有关气体分子速度分布的麦克斯韦分布定律(1860)和晶体比热的杜隆-珀替(Dulong-Petit)定律都是大家比较熟悉的，我们将从这两个定律出发来交待玻耳兹曼分布定律.

## §1　麦克斯韦速度分布和气体分子的平动能分布

我们可以先通过比较熟悉的麦克斯韦速度分布来明确一下什么是分布.

现设在温度 $T$°K下，有一个由 $N\sim10^{24}$ 个质量为 $m$ 的分子组成的气体体系. 这个体系的速度分布是指体系中分子分布在各个速度间隔中的数目，例如分子分布在速度间隔 $v_1\rightarrow v_1+\mathrm{d}v$ 内的数目为 $n(v_1)\mathrm{d}v$，分布在 $v_2\rightarrow v_2+\mathrm{d}v$ 间隔内的数目为 $n(v_2)\mathrm{d}v$，等等. 概括地说，体系的速度分布是指分子分布在 $v\rightarrow v+\mathrm{d}v$ 间隔中的数目 $n(v)\mathrm{d}v$，而这里左右体系的速度分布的函数 $n(v)$ 称为速度分布函数.

根据气体运动理论进行分析后得出，对一个内部已经达到热平衡和压力平衡等的气体体系来说，速度分布函数应为

$$n(v)=4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2$$

气体的这种速度分布称为麦克斯韦速度分布. 麦克斯韦速度分布函数已经在发现后陆续得到实验证实. 图 1-1 中示意氧气在 273°K 和 373°K 下的速度分布函数.

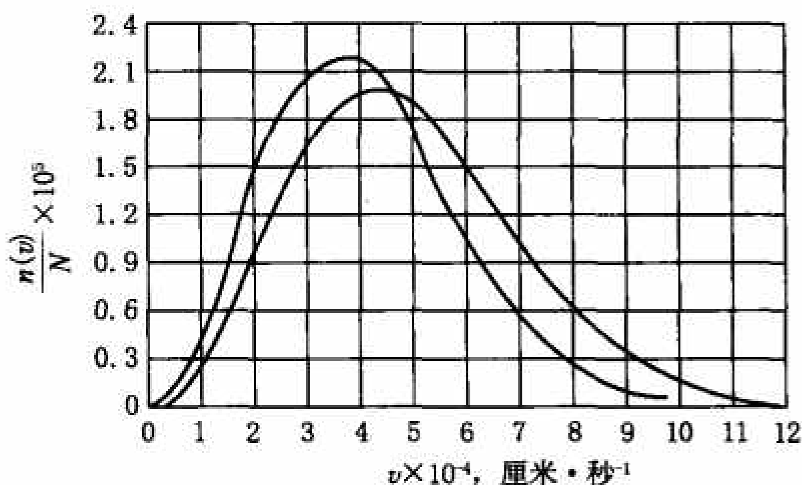



图 1-1　氧气在 273 和 373°K下的速度分布函数

现在我们要来谈谈，什么是能量分布.

能量分布是指分子分布在各个能量间隔中的数目，例如分子分布在能量间隔 $\varepsilon_1 \to \varepsilon_1 + \mathrm{d}\varepsilon$ 内的数目为 $n(\varepsilon_1)\mathrm{d}\varepsilon$，分布在间隔 $\varepsilon_2 \to \varepsilon_2 + \mathrm{d}\varepsilon$ 内者为 $n(\varepsilon_2)\mathrm{d}\varepsilon$，等等. 换言之，体系的能量分布是指分子分布在任意间隔 $\varepsilon \to \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 中的数目 $n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$，而这里决定体系能量分布的函数 $n(\varepsilon)$ 称为能量分布函数.

在上面的气体体系中，分子平动能为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$$

根据上面的麦克斯韦速度分布函数 $n(v)$，我们可以不难导出体系的平动能的能量分布函数为

$$n(\varepsilon) = 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

换言之，在一个达成平衡的气体体系中，分布在平动能间隔 $\varepsilon \to \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 内的分子数为

$$n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\varepsilon$$

这个结果也可归纳成公式

$$n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = [\lambda\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon]\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

而式中

$$\lambda\omega(\varepsilon) = 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

这个公式实际上已经孕育了玻耳兹曼能量分布定律的内容. 但在目前还需要对气体中分子的平动进行分析，然后才能对玻耳兹曼分布定律有所陈述.

根据量子理论，质量为 $m$ 的分子在边长为 $a$，$b$ 和 $c$ 的矩形箱中进行平动时，分子的平动状态只能是一系列量子状态，而这些量子状态的能量或平动子的能谱为

$$\varepsilon(p,q,r) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2}\right)$$

$$p,q,r = 1,2,3,\cdots$$

式中 $p,q,r$ 为区别平动分子各个量子状态的一套平动量子数，而

$$h = 6.625 \times 10^{-27}\ \text{尔}\cdot\text{秒}$$

称为普朗克(Planck)常数. 在边长为 $a$ 和体积为 $V$ 的立方体箱子中，分子的平动能公式为

$$\begin{aligned}\varepsilon(p,q,r) &= \frac{h^2}{8ma^2}(p^2 + q^2 + r^2) \\ &= \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}(p^2 + q^2 + r^2)\end{aligned}$$

对这样的平动分子来说，能级

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \times [3]$$

$$\varepsilon_2 = \frac{h^2}{8ma^2} \times [6]$$

$$\varepsilon_3 = \frac{h^2}{8ma^2} \times [9]$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

上的量子状态各为

$$p,q,r = 1,1,1$$

$$p,q,r = \begin{cases} 1,1,2 \\ 1,2,1 \\ 2,1,1 \end{cases}$$

$$p,q,r = \begin{cases} 2,2,1 \\ 2,1,2 \\ 1,2,2 \end{cases}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

我们一般称能级 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\varepsilon_3,\cdots$ 各为简并度 $\omega_1=1,\omega_2=3,\omega_3=3,\cdots$ 的能级.

现设有 $N$ 个分子在上述箱子中平动，形成一个气体体系，其中分子的平动能级为

$$\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$$

它们的简并度各为

$$\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_j,\cdots$$

设在温度 $T$°K下，$N$ 个分子中分布在这些能级上的分子数或能级分布数各为

$$n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$$

则在这个体系中，若能级分布数

$$n_1 : n_2 : \cdots : n_j : \cdots = \omega_1 e^{-\varepsilon_1/kT} : \omega_2 e^{-\varepsilon_2/kT} : \cdots : \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT} : \cdots$$

或

$$n_j = \lambda \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

时，体系的这种分布即为玻耳兹曼分布. 而玻耳兹曼分布定律指出，在一个达成平衡的体系中，能量分布一定是玻耳兹曼分布，即分布在能级 $\varepsilon_j$ 上的分子数或能级 $\varepsilon_j$ 的能级分布数 $n_j$ 系与能级 $\varepsilon_j$ 的简并度 $\omega_j$ 和相应的玻耳兹曼因子 $e^{-\varepsilon_j/kT}$ 的乘积成正比：

$$n_j = \lambda \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

式中 $k$ 为玻耳兹曼常数，即

$$k = \frac{R}{N_\circ} = 1.380 \times 10^{-16} \text{ 厄} \cdot \text{度}^{-1}$$

而 $R$ 和 $N_0$ 分别为气体通用常数和阿伏伽德罗(Avogadro)常数. 这个定律也可以通过状态分布数 $n(p,q,r)$ 来表达. 在这个平动分子组成的体系中,分布在量子状态 $p,q,r$ 上的分子数 $n(p,q,r)$ 称为状态分布数,则我们可以给出

$$n(p,q,r)=\lambda e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}$$

这两种表达方式显然陈述了同一个分布定律.

根据玻耳兹曼分布的表达式,我们可以得出

$$\sum n_j=\lambda\sum_j\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}=N$$

或

$$\sum_{p,q,r}n(p,q,r)=\lambda\sum_{p,q,r}e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}=N$$

并给出比例常数

$$\lambda=\frac{N}{\sum_j\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

或

$$\lambda=\frac{N}{\sum_{p,q,r}e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}}$$

而我们把上式右方的分母定义为平动分子的配分函数或状态和 $Q$,即

$$Q=\sum_j\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

或

$$Q=\sum_{p,q,r}e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}$$

最后,我们可以为玻耳兹曼分布给出

$$n_j=\frac{N}{Q}\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}=N\cdot\frac{\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{Q}$$

或

$$n(p,q,r)=\frac{N}{Q}e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}=N\cdot\frac{e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}}{Q}$$

式中因子 $\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$ 和 $e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}$ 可以看成平动能级 $\varepsilon_j$ 和平动状态 $p,q,r$ 的有效状态数或有效容量,而 $Q$ 是平动子各个能级或状态的有效状态数或有效容量的总和. 从上述公式可见,在玻耳兹曼分布中,体系中的 $N$ 个分子是按照有效状态数或有效容量分配到各个能级或状态上的.

我们已经明确了什么是玻耳兹曼分布,同时也已接触到玻耳兹曼分布定律的内容. 下面我们将指出,麦克斯韦分布实际上也可归结为玻耳兹曼分布.

前面已经根据麦克斯韦速度分布函数 $n(v)$ 引出了气体分子平动能的分布函数

$$n(\varepsilon)=4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$$

现设在平动能间隔 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 中，分子的量子状态数为 $\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$，则在玻耳兹曼分布中，能量分布函数当为

$$n(\varepsilon)=\frac{N}{Q}\omega(\varepsilon)\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$$

这样，我们只要能论证下列关系：

$$\frac{N}{Q}\omega(\varepsilon)=4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

就等于沟通了麦克斯韦分布和玻耳兹曼分布，而论证上述关系并不困难.

玻耳兹曼分布定律指出，在达成了平衡的体系中各个分子在能级之间的分布是玻耳兹曼分布. 体系原先若未达成平衡，由于分子的碰撞等原因，分子间不断交换能量，能级分布数不断改变，最后离开每一能级的分子数与进入该能级者趋于一致，而体系亦遂趋于平衡. 在平衡体系中，离开每个能级的分子数即与在这一时刻内进入同一能级的分子数不相上下，体系的能级分布数在时间的进程中，就会几乎不变. 这样的分布称为平衡分布. 而玻耳兹曼能量分布定律指出，体系的平衡分布应该是玻耳兹曼分布.

从麦克斯韦速度分布中可以得出气体分子平动能的玻耳兹曼分布和玻耳兹曼分布定律. 而这个定律一经得出，就可在实践中验证，它是一个几乎适用于各种体系和各种能量形式的普遍规律. 下面我们将在 §2 中讨论晶体中原子振动能的分布.

## §2　晶体中原子振动能的分布

现在我们要来考虑晶体中原子振动能的分布问题. 考虑这个问题的目的主要有两个方面. 第一，我们要从杜隆-珀替定律来检验，究竟玻耳兹曼分布定律是否也适用于晶体中原子振动能的分布. 其次，我们在第二章中分析平衡分布之所以为玻耳兹曼分布的原因时，振动于 $N$ 个点阵点附近的 $N$ 个原子组成的晶体体系是一个条件特别有利的对象. 针对这样的体系，我们将有可能展开最具体而最有启发性的讨论.

为了简单明了，我们可以考虑一些像铅、铝和金刚石等结构简单的单质晶体. 在这样的晶体中，只有一种原子，而各个原子通过成键电子的活动互相结合成一个庞大的晶体分子. 在这些晶体中，原子的热运动已不能通过平动来实现，但每个原子可以围绕它们的平衡位置或点阵点进行振动. 要是晶体吸进了热量，温度升高了，各个原子振动的平均振幅就会相应地增大. 因此，晶体中原子的热运动基本上

就是它们在点阵点附近进行的振动.

现设晶体中有一个原子 $A$,它的平衡位置为点阵点 $O$,如图 2-1 所示. 价电子使它与周围原子结合成一个整体的效果,宛如一个把它系在点阵点 $O$ 上的弹簧. 当原子在热振动中离开 $O$ 点时,就会有一个弹力 $F$ 把它拉回去,而这个弹力与原子离开 $O$ 点的距离 $r$ 成正比,即

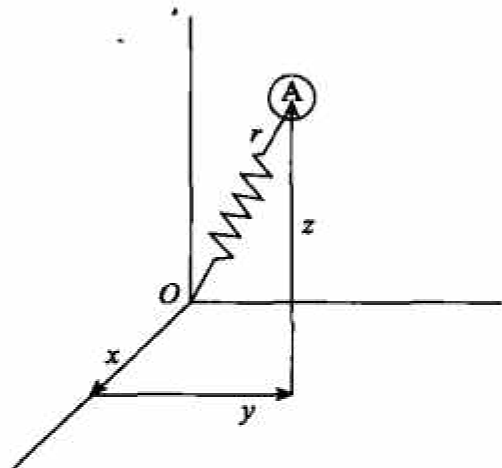



图 2-1　原子 A 振动于点阵点 O 周围

$$F = -fr$$

式中 $f$ 为原子的弹力常数. 原子的这种振动实际上就是大家所熟悉的简谐振动,而进行着这样振动的原子可以看成一个三维简谐振子. 这个简谐振子的位能函数为

$$\mathscr{V} = \frac{1}{2}fr^2 = \frac{1}{2}f \cdot (x^2 + y^2 + z^2)$$

从这个位能函数看来,这个三维简谐振子实际上相当于三个独立的单维简谐振子. 根据量子理论,质量为 $m$、弹力常数为 $f$ 的单维简谐振子可以分布在一系列量子状态中,而这些量子状态的能量或振子的能谱为

$$\varepsilon(\mathrm{v}) = \left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)h\nu = \left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)\left[\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\right]$$

$$\mathrm{v} = 0, 1, 2, \cdots$$

式中 v 为区别简谐振子各个量子状态的振动量子数,而 $\nu$ 称为它的基本频率. 单维简谐振子各个能级都是并简并能级.

现设有一个由 $N \sim 10^{24}$ 个原子组成的晶体体系,就热运动来说,这个体系相当于一个由 $3N$ 个独立的单维简谐振子组成的体系. 根据玻耳兹曼分布定律,晶体中分布在振动能级 $\varepsilon(\mathrm{v})$上的单维简谐振子数当为

$$n(\mathrm{v}) = \lambda \mathrm{e}^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT} = \lambda \mathrm{e}^{-\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT}$$

$$\mathrm{v} = 0, 1, 2, \cdots$$

体系中单维简谐振子的总数即为 $3N$,则可得出

$$\sum_{\mathrm{v}} n(\mathrm{v}) = \lambda \sum_{\mathrm{v}} \mathrm{e}^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT} = 3N$$

从而得出

$$\lambda = \frac{3N}{\sum_{\mathrm{v}} \mathrm{e}^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT}} = \frac{3N}{Q}$$

式中 $Q$ 为单维简谐振子的配分函数或状态和,即

$$Q = \sum_{\mathrm{v}} \mathrm{e}^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT}$$

$$= \sum_{v} e^{-\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT}$$

$$= \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}$$

代人能级分布数 $n(v)$ 的公式中后，给出

$$n(v) = \frac{3N}{Q}e^{-\varepsilon(v)/kT} = 3N \cdot \frac{e^{-\varepsilon(v)/kT}}{Q}$$

而晶体的振动能或 $3N$ 个独立的简谐振子的振动能的总和当为

$$\begin{aligned} E &= \sum_{v} n(v)\varepsilon(v) \\ &= \frac{3N}{Q}\sum_{v} e^{-\varepsilon(v)/kT}\varepsilon(v) \\ &= \frac{3N}{Q}\left[kT^2\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)\right] \\ &= 3NkT^2\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \\ &= 3N\left[\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right] \\ &= 3N\bar{\varepsilon} \end{aligned}$$

式中 $\bar{\varepsilon}$ 为体系中每个振子的平均振动能.

现在要从杜隆-珀替定律来检验，上面根据玻耳兹曼分布定律引出的晶体振动能公式是否与事实相符. 在振子能谱的量子化并不突出的经典场合下，即

$$kT \gg h\nu = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

时，我们可以得出

$$\begin{aligned} e^{h\nu/kT} &= 1 + \frac{1}{1!}\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \cdots \\ &= 1 + \frac{h\nu}{kT} \end{aligned}$$

代入前面晶体振动能的公式中，我们可以给出

$$E(T) = \frac{3}{2}Nh\nu + 3NkT$$

从而给出晶体的比热为

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v} = 3Nk$$

而晶体的克原子热当为

$$\widetilde{C} = 3R \simeq 6\ \text{卡} \cdot \text{克原子}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}$$

这正是大家熟悉的杜隆-珀替定律. 大家都知道，这个定律适用于经典场合中. 在

第三章的§6中，我们将看到，即使在非经典场合下，前面引出的晶体振动能公式，基本上也能与实际相符. 因此，晶体中原子振动能的平衡分布也是玻耳兹曼分布.

我们已对什么是分布、能量分布和玻耳兹曼分布等问题有所明确. 在气体分子平动能和晶体原子振动能等方面，我们已经看到，体系的平衡分布，正如玻耳兹曼分布定律指出的那样，是玻耳兹曼分布，即体系的 $N$ 个子中分布在子的能级 $\varepsilon_j$ 上的子数为

$$n_j = \frac{N}{Q}\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

式中子的配分函数

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

组成体系的子可以是气体体系中的平动子，晶体体系中的简谐振子，等等，当视具体问题中的具体体系而定.

本章谈到 $N$ 个平动子所代表的气体体系和 $3N$ 个单维简谐振子代表的晶体体系，它们都是独立子组成的体系. 前者是一个独立的离域子体系，而在后者中振子围绕定点进行振动，从而是一个独立的定域子体系. 在独立子体系中，每个子的能谱显得不为其他子的运动状况所影响.

在第二章中，我们将分析玻耳兹曼分布的特点，从而来追究平衡分布之所以为玻耳兹曼分布的原因. 这样的分析能使我们透过玻耳兹曼分布定律窥见更基本的统计规律，从而可为处理热力学体系的平衡问题开辟途径.

## 习　题

Ⅰ-1　请根据麦克斯韦速度分布函数引出下列公式：

(1) 气体分子的最可几速度为

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

(2) 气体分子的平均速度为

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2RT}{M}} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)\hat{v}$$

(3) 气体分子的均方根速度为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right)\hat{v}$$

(4) 气体分子的平均平动能为

$$\bar{\varepsilon}_{Tr} = \frac{3}{2}kT$$

Ⅰ-2*　请按照麦克斯韦的思路引出速度分布函数. [参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，

57 页.]

Ⅰ-3* 请介绍若干检验麦克斯韦速度分布函数的实验方法及其所得结果.[参阅 Taylor and Glasstone, A Treatise on Physical Chemistry, Vol. II, States of Matter(1951), 35－40 页.]

Ⅰ-4 请从麦克斯韦速度分布函数引出气体分子平动能的分布函数

$$n(\varepsilon) = 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

并请给出麦克斯韦速度分布函数 $n(v)$ 和平动能分布函数 $n(\varepsilon)$ 的量纲.

Ⅰ-5 请逐步演证下列结论:

(1) 设想一个立方点阵,立方体单胞的边长各为一个长度单位,今以某一点阵点为中心作出两个半径各为 $R$ 和 $R+\mathrm{d}R$ 的球面,那么在这两个球面间当包含 $4\pi R^2\mathrm{d}R$ 个点阵点,而每个象限分到 $\frac{1}{2}\pi R^2\mathrm{d}R$ 个点阵点.

(2) 在这个立方点阵的第一象限中,坐标为 $p,q,r$ 的点阵点可以代表平动子的一个量子状态,而这个代表点离点阵原点的距离为

$$\sqrt{p^2+q^2+r^2}$$

(3) 在平动子的能量间隔 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 中,各个量子状态的代表点当分布在半径为

$$R = \left(\frac{8mV^{\frac{2}{3}}\varepsilon}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

和

$$R+\mathrm{d}R = \left(\frac{8mV^{\frac{2}{3}}\varepsilon}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\left(\frac{8mV^{\frac{2}{3}}}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\varepsilon^{-\frac{1}{2}}\mathrm{d}\varepsilon$$

的两个同心球面之间,而这个间隔中的量子状态数当为这两个球面在第一象限内所包含的点阵点数,即

$$\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{2}\pi R^2\mathrm{d}R = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\varepsilon$$

(4) 平动子的配分函数为

$$Q = \int_0^\infty \omega(\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\varepsilon = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

(5) 不难得出

$$\frac{N}{Q}\omega(\varepsilon) = 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

Ⅰ-6 请比较和联系玻耳兹曼分布定律在气体分子平动能分布问题中的各种表达方式:

$$n_j = \frac{N}{Q}\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$n(p,q,r) = \frac{N}{Q}e^{-\varepsilon(p,q,r)/kT}$$

$$n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{N}{Q}\omega(\varepsilon)e^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon$$

式中 $n_j$,$n(p,q,r)$ 和 $n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$ 各称为能级分布数、状态分布数和能量间隔分布数.

Ⅰ-7* 略述杜隆-珀替定律曾在十九世纪初期的化学发展中所起的作用.[参阅 Riesenfeld,

Lehrbuch der Anorganischen Chemie(1939),78 页.]

Ⅰ-8　单维简谐振子的能谱为

$$\varepsilon(\mathrm{v}) = \left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)h\nu$$

$$\mathrm{v} = 0,1,2,\cdots$$

请验证下列结果：

(1) $Q=\sum\limits_{\mathrm{v}} e^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT}=\dfrac{1}{e^{h\nu/2kT}-e^{-h\nu/2kT}}$

(2) $kT^2\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right)=\sum\limits_{\mathrm{v}} e^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT}\varepsilon(\mathrm{v})$

(3) $\sum\limits_{v} n(\mathrm{v})\varepsilon(\mathrm{v})=3NkT^2\dfrac{\partial \ln Q}{\partial T}=3N\left[\dfrac{1}{2}h\nu+\dfrac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]$

Ⅰ-9　三维简谐振子的能谱为

$$\varepsilon(s) = \left(s+\frac{3}{2}\right)h\nu$$

$$s = \mathrm{v}_x+\mathrm{v}_y+\mathrm{v}_z = 0,1,2,\cdots$$

请证明，能级 $\varepsilon(s)$ 的简并度为

$$\omega(s) = \frac{1}{2}(s+1)(s+2)$$

[建议：考虑 $s$ 个不计姓名的人分配在三间房子中的方式，而分隔三间房子需要两片墙壁. 这样就把问题归结为把 $s$ 个红球与两个白球排成一列的排列组合问题.]

Ⅰ-10　请将原子晶体看成是由 $N$ 个三维简谐振子组成的体系，并请根据玻耳兹曼分布定律推引下列结果：

(1) $Q=\sum\limits_{S}\omega(s)e^{-\varepsilon(s)/kT}=\left[\sum\limits_{\mathrm{v}} e^{-\varepsilon(\mathrm{v})/kT}\right]^3$

(2) $Q=e^{-3h\nu/2kT}(1-e^{-h\nu/kT})^{-3}$

(3) $E=\sum\limits_{S} n(s)\varepsilon(s)=NkT^2\dfrac{\partial \ln Q}{\partial T}$

(4) $E=N\left[\dfrac{3}{2}h\nu+\dfrac{3h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]=3N\bar{\varepsilon}$

Ⅰ-11　本世纪初彼林(Perrin)研究了布朗(Brown)运动的若干方面. 在某一部分工作中，他将半径为 $2.12\times10^{-5}$ 厘米的藤黄球悬浮在水中，然后在显微镜下计数不同高度上单位体积中的球数，最后可以得出玻耳兹曼常数 $k$ 和阿伏伽德罗常数 $N_0$ 的值. 他应用的公式为

$$n(z) = n(0)e^{-mgz/kT}$$

式中 $m$ 为藤黄球在水中的表观质量，$g$ 为重力常数，$n(0)$ 和 $n(z)$ 分别代表高度为 0 和 $z$ 的水平面上单位体积中的球数. 彼林在 20℃下得出

$$n(0.000) : n(0.003) : n(0.006) : n(0.009) = 100 : 47 : 22.6 : 12$$

所用藤黄的密度为 1.195 克·厘米$^{-3}$，请求算常数 $k$ 和 $N_0$ 的值.

Ⅰ-12　请验证下列近似的换算：

$$300°\mathrm{K}\sim\frac{1}{40}\text{电子伏特}\sim4\times10^{-14}\text{尔}\sim0.6\text{ 千卡}\sim200\text{ 厘米}^{-1}$$

Ⅰ-13　请求算氢分子在 300°K下的平均平动能，并请求算当它在体积为 1 立方厘米的容器中

时，多大的平动量子数的平方和($p^2+q^2+r^2$)才与这个平均平动能相当？而相邻两个平动能级的间隔又有多大？为什么我们可以认为，气体分子具有连续的平动能谱？

Ⅰ-14　在晶体和分子中，原子振动时所受弹力的弹力常数约为 $f\sim10^5$ 达因·厘米$^{-1}$，则请验证，原子在晶体和分子中振动的基本频率约为 $\nu\sim10^{12}\to10^{14}$ 秒$^{-1}$。请根据上面的弹力常数值估计铅和金刚石中原子振动的基本频率和振动能级的间隔，并请估计它们在 300°K 下的 $h\nu/kT$ 值.

Ⅰ-15　请根据玻耳兹曼分布公式

$$n_j = N\cdot\frac{\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

说明，在玻耳兹曼分布中，体系中的 $N$ 个子是按照有效状态数或有效容量分配给各个能级的，而子的配分函数实际上是子的各个能级的有效状态数或有效容量的总和，亦即子的有效状态数或有效容量.

Ⅰ-16　按照两种不同的能量标度零点，我们可以为子给出两个数值不同的配分函数

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$Q_0 = \sum_j \omega_j e^{-(\varepsilon_j-\varepsilon_1)/kT}$$

则请验证下列两点：

(1) 在配分函数 $Q$ 和 $Q_0$ 中，我们把子的最低能级的能值分别确定为 $\varepsilon_1$ 和 0.

(2) 这两个配分函数的数值之间存在着关系式

$$Q = Q_0 e^{-\varepsilon_1/kT}$$

Ⅰ-17　请阐明本章中所说的独立子体系的特点. 为什么说，我们这里所说的独立子体系，严格而论，只能说是近独立子体系？[参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，47页.]

# 第二章　玻耳兹曼分布、最可几分布和平衡分布

在第一章中，我们已经初步看到，体系的平衡分布是玻耳兹曼分布，当然，我们所指的体系，除非另有声明，总是 $N\sim10^{24}$ 个独立子组成的热力学体系.

在本章中，我们希望能够回答，为什么在物理化学中体系的平衡分布总是玻耳兹曼分布？而玻耳兹曼分布究竟有什么重要的特点？这是本章的中心问题.

在阐明这个中心问题的过程中，我们第一步要稍稍分析一下，体系的每一个分布究竟是怎样在微观水平上体现出来的. 我们将看到，体系的每一个分布都可以有一系列微观状态去体现它. 这里的微观状态显然是指整个体系的微观状态.

从这里开始，我们对体系的各个分布，例如玻耳兹曼分布或是其他的什么分布，可以有所分析和比较了，分析和比较什么？在这个中心问题中，我们应该先分析各个分布究竟有多少个微观状态可以体现它们，然后再比较各个分布出现的可几率.

这样，我们最后会得出，热力学体系的玻耳兹曼分布就是它的最可几分布，而在一个子数 $N\sim10^{24}$ 的热力学体系中，最可几分布在实质上可以代表体系的一切分布，而平衡分布正是这样的一种分布.

在分析和回答上述问题的过程中，我们同时也得出了热力学体系总微观状态数 $\Omega$ 等极有用处的函数.

## §3　体系的分布及其微观状态数

为了具体和明确，我们可先从由少数几个独立的定域子组成的体系来说明一下，什么是体系的微观状态以及什么是体现某一个分布的微观状态，下面我们要着重说明，如何可以得出一个体系的总微观状态数 $\Omega$ 以及体现它各个分布的微观状态数 $t$.

现设有一个由三个独立的定域单维简谐振子组成的体系，体系的总振动能设为 $E=\frac{9}{2}h\nu$，而 $\nu$ 为体系中单维简谐振子的基本频率. 单维振子的能谱为

$$\varepsilon_{\mathrm{v}}=(\mathrm{v}+\frac{1}{2})h\nu$$

$$\mathrm{v}=0,1,2,\cdots$$

各个能级都是非简并的. 在考虑这个体系的分布和微观状态时，我们可以按照不同

方式分配的振动能只有 $3h\nu$，而分配总零点能 $\frac{3}{2}h\nu$ 的方式是唯一的. 体系中的三个单维振子分别在定点 O，P 和 Q 附近振动，各能级的分布数设为 $n_0, n_1, n_2, \cdots$. 图 3-1示出上述由三个单维振子组成的体系的十个微观状态，而这十个微观状态共体现了 A，B 和 C 三种不同的分布.

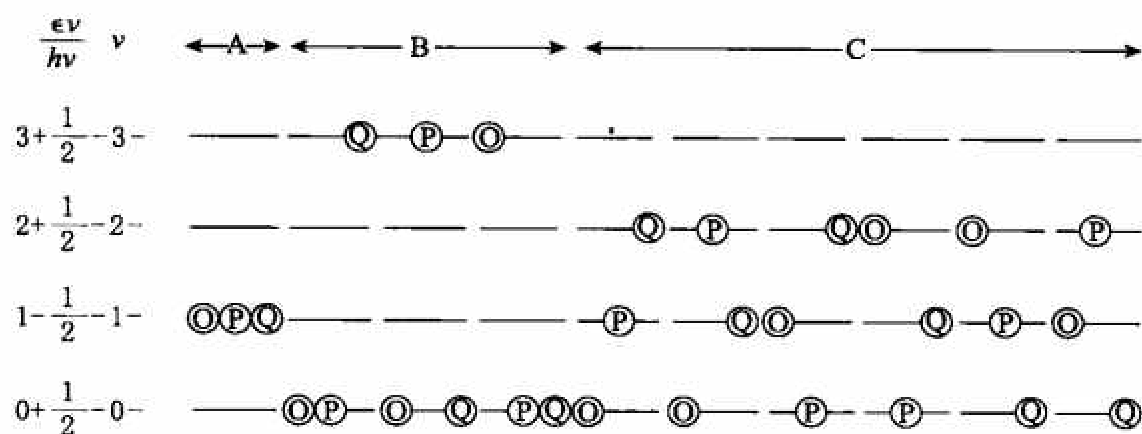



图 3-1　总振动能为 $E=\frac{9}{2}h\nu$ 和振动于定点 O，P，Q 附近的三个单维振子组成的体系有十个微观状态，它们体现了三种不同的分布 A，B 和 C

从图 3-1 中可见，上述体系的总微观状态数为 $\Omega=10$，而体现分布 A，B 和 C 的微观状态数各为 $t_A=1$，$t_B=3$ 和 $t_C=6$. 分布 A，B 和 C 的能级分布数各为

$$A: n_0 = 0, n_1 = 3$$

$$B: n_0 = 2, n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1$$

$$C: n_0 = 1, n_1 = 1, n_2 = 1$$

在每个分布中，能级分布数 $n_0, n_1, \cdots$ 必须满足下列两个守恒条件：

$$n_0 + n_1 + \cdots = N$$

$$n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \cdots = E$$

在上述体系中，$N$ 和 $E$ 是确定的，每个振子的能级 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \cdots$ 也是确定的，从而能满足上列两个守恒条件的分布也是确定的，即只有 A，B 和 C 三种，而在分布 A，B，C 的微观状态数与它们的能级分布数之间又存在着下列关系：

$$t_A = \frac{3!}{0!3!\cdots} = 1$$

$$t_B = \frac{3!}{2!0!0!1!\cdots} = 3$$

$$t_C = \frac{3!}{1!1!1!\cdots} = 6$$

因此，上述体系的总微观状态数为

$$\Omega = \Omega(E,N) = t_A + t_B + t_C$$

$$= \frac{N!}{\prod_{\substack{v \\ (A)}} n_v!} + \frac{N!}{\prod_{\substack{v \\ (B)}} n_v!} + \frac{N!}{\prod_{\substack{v \\ (C)}} n_v!}$$

$$= 1 + 3 + 6 = 10$$

现在我们可以把上面的结果推广如下.

这里考虑一个晶体体系,它由 $N$ 个原子组成,体系的能量和体积各为 $E$ 和 $V$,而每个原子相当于一个独立的定域子,子的能级为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_j, \cdots$,而能级的简并度各为 $\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_j, \cdots$. 现设这个体系有一个分布 X,它的能级分布数设为

$$n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$$

则它拥有的微观状态数当为

$$t_X = \frac{N!}{\prod_{\substack{j \\ (X)}} n_j!} \prod_{\substack{j \\ (X)}} \omega_j^{n_j} = N! \prod_{\substack{j \\ (X)}} \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

上式中的因子 $\frac{N!}{\prod_j n_j!}$ 代表 $N$ 个按能级分布数分配到各个能级上的子排列在晶体的 $N$ 个点阵点上所产生的构型数. $N$ 个子相当于 $N$ 个球,其中有 $n_1$ 个能级为 $\varepsilon_1$ 的子,$n_2$ 个能级为 $\varepsilon_2$ 的子,等等,相当于 $n_1$ 个黄色的球,$n_2$ 个红色的球,等等. 把这样的 $N$ 个子安放在晶体的 $N$ 个点阵点上的排列组合方式,相当于把上述 $N$ 个球排成一列的排列组合方式. 而这样的排列组合方式的数目为

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots}$$

在上式中,因子 $\prod_j \omega_j^{n_j}$ 的来历是这样. 能级 $\varepsilon_j$ 拥有 $\omega_j$ 个不同的量子状态. 这相当于同一种颜色可以有若干种不同的色度. 而在 $n_j$ 个颜色相同的球中,每个球可以在 $\omega_j$ 个色度中任选一种. 这样,这 $n_j$ 个球,就色度来说,当有 $\omega_j^{n_j}$ 个排列组合方式.

当然,各个分布都应满足 $N$ 和 $E$ 守恒的条件:

$$\sum_j n_j = N$$

$$\sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

这样,体系的总微观状态数可表达为

$$\Omega = \sum_X t_X = \sum_{(N,E)} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j \omega_j^{n_j} = N! \sum_{(N,E)} \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

定域子体系的讨论暂时告一段落.

我们在这里要抓住时机对离域子体系的情况也有所分析. 当然,在目前考虑这

个问题时，我们对某些关节还不能论证得很充分，但在第三章的 §8 中当可迎刃而解.

在离域子体系的场合下，并不存在离域子排列在定点上产生不同构型的问题. 对一个离域子体系来说，每一套状态分布数决定一个微观状态. 图 3-2 示意出一个由三个离域子组成的体系. 这三个平动子的量子状态各为 $p,q,r=1,1,1;1,1,2;2,1,2$，而它们既然不是围绕定点振动的定域子，对它们来说，标记 a，b 和 c 显然是没有意义的，从而图中给出的只能相当于体系的一个微观状态. 图中示意，在离域子体系的每一个微观状态中，我们只能明确到离域子在子的各个量子状态上分布的子数，即状态分布数. 如果状态分布数是相同的话，其他情况都不足以改变离域子体系的微观状态了.

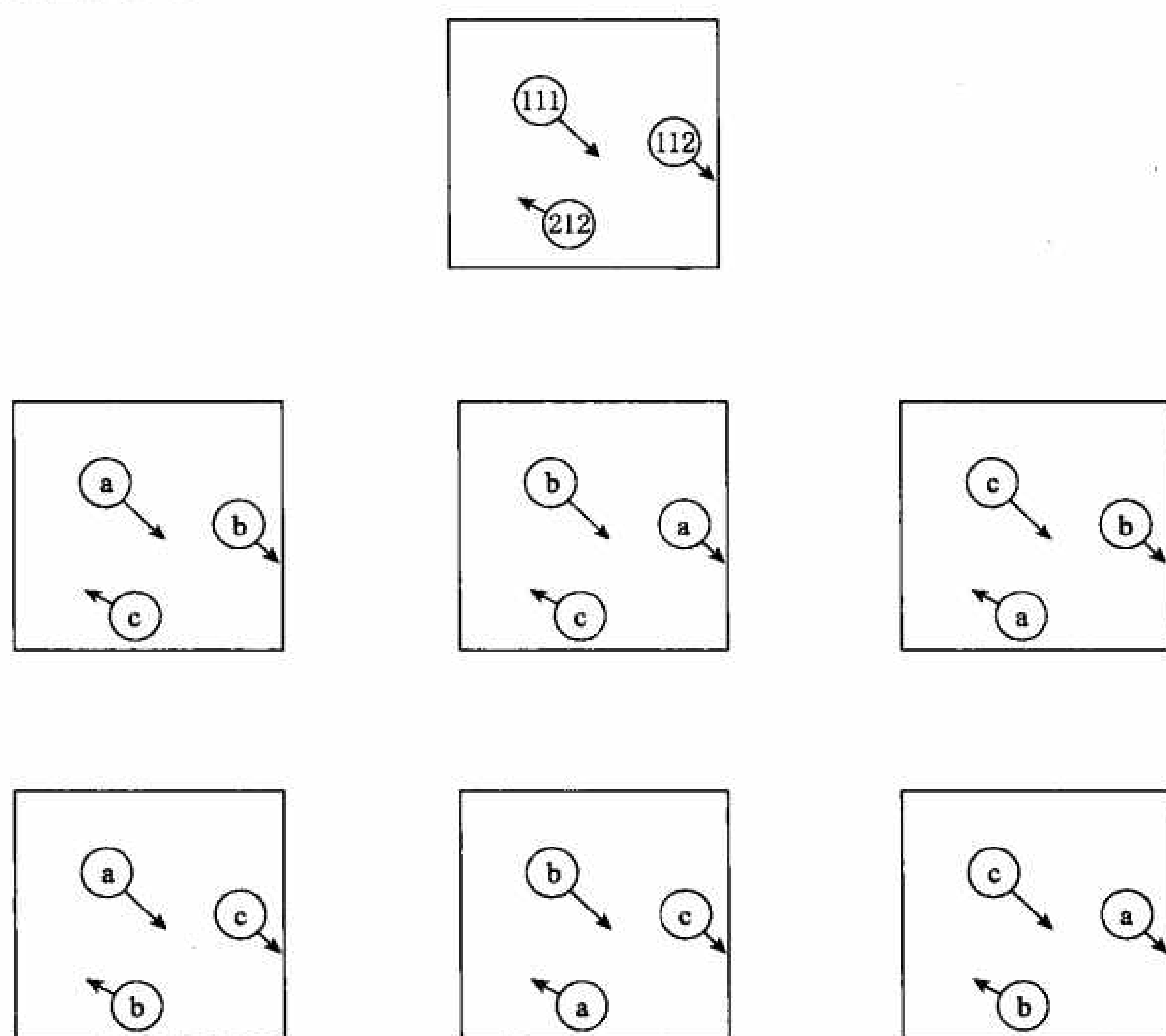



图 3-2　离域子体系的微观状态示意图

现设有一气体体系，系由 $N$ 个单原子分子组成，能量为 $E$，体积为 $V$，每个分子相当于一个独立的离域子，它的能级为 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$，而能级的简并度为 $\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_j,\cdots$. 又设气体体系有一个分布 X，它的能级分布数为 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$，那么这个分布的微观状态数 $t_X$ 又当如何？

离域子体系的微观状态既决定于状态分布数，分布 X 的微观状态数当决定于这个分布的能级分布数所能给出的一套套状态分布数. 我们不难得出，$n_j$ 个能级为 $\varepsilon_j$ 的分子在 $\omega_j$ 个量子状态上可有

$$\frac{(n_j+\omega_j-1)!}{n_j!(\omega_j-1)!}$$

种放法. 在这里, $n_j$ 个分子可以看成 $n_j$ 个不计姓名的人, 而 $\omega_j$ 个量子状态可以看成 $\omega_j$ 个连在一起的房间. 把 $n_j$ 个人分配在 $\omega_j$ 个房间中的方式相当于把 $n_j$ 个人与分隔 $\omega_j$ 个房间的 $(\omega_j-1)$ 片墙壁排成一列的方式. 而这样的问题又相当于把 $n_j$ 个红色的球与 $(\omega_j-1)$ 个白色的球排成一列的排列组合问题, 从而得出了上面的结果. 在这里, 我们并未对每个量子状态中容纳的分子数或每个房间中容纳的人数有所限制. 最后, 我们可以得出, 气体体系的能级分布 X 当拥有微观状态数或状态分布的数目

$$t_X=\prod_j \frac{(n_j+\omega_j-1)!}{n_j!(\omega_j-1)!}$$

但在温度不太低时, 分布在各个能级上的分子数 $n_j$ 要比能级 $\varepsilon_j$ 的简并度 $\omega_j$ 小得多, 即 $n_j\ll\omega_j$. 这一点要到第三章的 §8 中再回来论证. 这样, 上面的结果可简化为

$$\begin{aligned}\frac{(n_j+\omega_j-1)!}{n_j!(\omega_j-1)!}&=\frac{(n_j+\omega_j-1)(n_j+\omega_j-2)\cdots(\omega_j+1)\omega_j}{n_j!}\\&\doteq\frac{{\omega_j}^{n_j}}{n_j!}\end{aligned}$$

从而得出

$$t_X=\prod_j \frac{{\omega_j}^{n_j}}{n_j!}$$

因此, 气体体系或离域子体系的总微观状态数为

$$\Omega=\sum_X t_X=\sum_{(N,E)}\prod_j \frac{{\omega_j}^{n_j}}{n_j!}$$

如果与晶体体系或定域子体系的总微观状态数

$$\Omega=N!\sum_{(N,E)}\prod_j \frac{{\omega_j}^{n_j}}{n_j!}$$

对比起来, 因子 $N!$ 消失了. 这个结果的物理意义是值得我们深思的.

在结束这一节的讨论之前, 我们还要补充一点说明.

在一个热力学参数 $E,V$ 和 $N$ 确定的体系中, 组成体系的每个子的能谱或能级 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$ 和简并度 $\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_j,\cdots$ 以及体系的总微观状态数 $\Omega$ 也就会被确定下来. 例如就平动子组成的气体体系来说, 各个量子状态的能量为

$$\varepsilon(p,q,r)=\frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}(p^2+q^2+r^2)$$

从而只要体系的体积 $V$ 确定了, 平动子的各个能级以及它们的简并度就没有变化的余地了. 体系的各个分布的分布数 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$ 又都须满足 $N$ 和 $E$ 的守恒

条件：

$$\sum_j n_j = N$$

$$\sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

而式中的 $E,N$ 和 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$ 等又都已为体系的热力学参数 $E,V$ 和 $N$ 所确定. 因此，只要体系的热力学参数 $E,V$ 和 $N$ 一经确定，它的一个个分布或一套套能级分布数以及与一个个分布相应的微观状态数和体系的总微观状态数 $\Omega$ 也就随着确定. 换言之，体系的总微观状态数是取决于热力学参数 $E,V$ 和 $N$ 的状态函数，即

$$\Omega = \Omega(E,V,N)$$

## §4　微观状态数最大的分布和玻耳兹曼分布

对一个状态参数 $E,V$ 和 $N$ 确定的体系来说，总微观状态数等于各个分布的微观状态数的总和，即

$$\Omega(E,V,N) = \sum_{\{N,E\}} t$$

在体系的各个分布中，有的分布的微观状态数 $t$ 大，有的就比较小. 那么，哪一个分布或哪一套能级分布数 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$ 给出的微观状态数 $t$ 为最大？

回答这个问题的关键在于如何得出一套能级分布数

$$n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$$

它们将使函数

$$t(n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots) = N!\prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \text{ 或 } \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

成为极大，而这一套能级分布数还必须满足下面两个守恒条件：

$$\sum_j n_j = N$$

$$\sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

解决这个问题的方法，在数学中早已有了储备. 这个方法就是拉格朗日(Lagrange)未定乘数法. 我们就要对这个方法有所介绍. 此外，我们也已与较大的整数 $N$ 和 $n_j$ 的阶乘 $N!$ 和 $n_j!$ 打交道了. 为此，我们在这里也要交待一下求算阶乘 $N!$ 和 $n_j!$ 等的斯透林(Stirling)公式. 在未定乘数法和斯透林公式的基础上，我们将求算微观状态数最大的分布的能级分布数.

## 4-1 拉格朗日未定乘数法和斯透林公式

设有一个多变数的函数

$$f = f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

其中 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 为独立变数，现在要求算当 $f$ 为极值时变数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 当采取怎样的数值.

大家知道，当函数 $f$ 在它的极值上时，由独立变数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 的独立微变 $\delta x_1, \delta x_2, \cdots, \delta x_n$ 所引起的函数 $f$ 的微变为 $\delta f = 0$，而

$$\delta f(x_1, x_2, \cdots, x_n) = \frac{\partial f}{\partial x_1}\delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}\delta x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n}\delta x_n$$

从而得出

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}\delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}\delta x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n}\delta x_n = 0$$

式中 $\delta x_1, \delta x_2, \cdots, \delta x_n$ 为独立的微变. 这个表达函数 $f$ 正在它极值上的条件可以给出下面 $n$ 个方程：

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = f'_1(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} = f'_2(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} = f'_n(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

而从这 $n$ 个方程中，所得的 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 的值，即为能使函数 $f$ 采取极值的变数值.

现在可以介绍未定乘数法了.

设有一个多变数函数

$$f = f(x_1, x_2, \cdots, x_n),$$

当其中的变数满足附加条件

$$g(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

时，那么这些变数应采取怎样的值，才能使函数 $f$ 采取极值呢？现设这样的变数值为 $x_1^*, x_2^*, \cdots, x_n^*$.

现在我们可以从保证变数值 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 满足附加条件方程

$$g(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

来入手. 我们要求算的变数值 $x_1^*, x_2^*, \cdots, x_n^*$ 须在能满足附加条件的一套套变数的范围内考虑和选拔. 而在这个范围内，变数值既要满足

$$g(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

而变数的微变 $\delta x_1, \delta x_2, \cdots, \delta x_n$ 也必须满足

$$\delta g(x_1, x_2, \cdots, x_n) = \frac{\partial g}{\partial x_1}\delta x_1 + \frac{\partial g}{\partial x_2}\delta x_2 + \cdots + \frac{\partial g}{\partial x_n}\delta x_n = 0$$

这样，从一套变数值连续地过渡到另一套变数值时，也就不至于越出这个范围了，即保证

$$g(x_1 + \delta x_1, x_2 + \delta x_2, \cdots, x_n + \delta x_n) = g + \delta g = 0$$

那么我们又怎样在这个范围内选拔一套能使函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 采取极值的变数值 $x_1^*, x_2^*, \cdots, x_n^*$ 呢？

现在设想能满足附加条件的变数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 产生了能满足 $\delta g = 0$ 的微变 $(\delta x_1)_0, (\delta x_2)_0, \cdots, (\delta x_n)_0$，即

$$\delta g = \frac{\partial g}{\partial x_1}(\delta x_1)_0 + \frac{\partial g}{\partial x_2}(\delta x_2)_0 + \cdots + \frac{\partial g}{\partial x_n}(\delta x_n)_0 = 0$$

这样，函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 也会产生相应的微变

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial x_1}(\delta x_1)_0 + \frac{\partial f}{\partial x_2}(\delta x_2)_0 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n}(\delta x_n)_0$$

我们可以通过乘数 $\alpha$ 做出函数 $(f + \alpha g)$，而这个函数产生的相应微变当为

$$\begin{aligned}\delta(f + \alpha g) = \delta f + \alpha \delta g &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_1}\right)(\delta x_1)_0 + \\ &\left(\frac{\partial f}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_2}\right)(\delta x_2)_0 + \cdots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_n}\right)(\delta x_n)_0 \\ &= \delta f\end{aligned}$$

这个结果指出，能满足附加条件 $g = 0$ 的变数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$，只要能进一步满足方程

$$\begin{gathered}\frac{\partial f}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_n} = 0\end{gathered}$$

就会在它们产生能满足 $\delta g = 0$ 的微变 $(\delta x_1)_0, (\delta x_2)_0, \cdots, (\delta x_n)_0$ 时给出

$$\delta(f + \alpha g) = \delta f = 0$$

因此，这样一套变数不但满足了附加条件，而且相对于其他一套套能满足附加条件的变数，还是一套能使微变 $\delta f = 0$ 和函数 $f$ 采取极值的变数. 这正是我们要求算的变数值 $x_1^*, x_2^*, \cdots, x_n^*$.

根据上面的不定乘数原理，我们可以从下列 $(n+1)$ 个方程中求解 $x_1^*, x_2^*, \cdots, x_n^*$ 和 $\alpha$ 等 $(n+1)$ 个未知数：

$$g(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}+\alpha\frac{\partial g}{\partial x_1}=f'_1(x_1,x_2,\cdots,x_n)+\alpha g'_1(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2}+\alpha\frac{\partial g}{\partial x_2}=f'_2(x_1,x_2,\cdots,x_n)+\alpha g'_2(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$$

……………………………………………………………

$$\frac{\partial f}{\partial x_n}+\alpha\frac{\partial g}{\partial x_n}=f'_n(x_1,x_2,\cdots,x_n)+\alpha g'_n(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$$

这样得出的 $x_1^*,x_2^*,\cdots,x_n^*$ 将是能在满足附加条件 $g=0$ 的情况下使函数 $f$ 采取极值的一套变数值.

最后,我们要交待一下斯透林公式.

阶乘 $n!$ 可以给出如下:

$$n!=\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n\mathrm{e}^{f(n)}$$

式中

$$\frac{1}{12\left(n+\frac{1}{2}\right)}<f(n)<\frac{1}{12n}$$

当 $n$ 是不太小的整数时,连乘积 $n!$ 的自然对数的近似公式为

$$\ln n!\doteq\ln\left[\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n\right]=\left(n+\frac{1}{2}\right)\ln n-n+\frac{1}{2}\ln(2\pi)$$

而当 $n$ 是较大的整数时,这个公式可以进一步简化为

$$\ln n!\doteq\ln\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n=n\ln n-n$$

## 4-2 微观状态数最大的分布及其能级分布数公式

现在我们可以回来求算一套能给出最大微观状态数的能级分布数 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$.

这个问题相当于在附加条件

$$g=\sum_j n_j-N=0$$

$$h=\sum_j n_j\varepsilon_j-E=0$$

下求算能使函数

$$\begin{aligned}f&=\ln t(n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots)\\&=\ln\left[N!\prod_j\frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}\right]\text{或}\ln\left[\prod_j\frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}\right]\end{aligned}$$

采取极值的变数值 $n_1^*,n_2^*,\cdots,n_j^*,\cdots$.

根据不定乘数法，我们先通过乘数 $\alpha$ 和 $\beta$ 做出函数 $(f+\alpha g+\beta h)$，并在下列方程中求解 $n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$ 和 $\alpha, \beta$:

$$\frac{\partial f}{\partial n_j}+\alpha\frac{\partial g}{\partial n_j}+\beta\frac{\partial h}{\partial n_j}=0, j=1,2,3,\cdots$$

$$g=\sum_j n_j-N=0$$

$$h=\sum_j n_j\varepsilon_j-E=0$$

第一列方程中的偏微商当为

$$\frac{\partial f}{\partial n_j}=\ln\frac{\omega_j}{n_j}$$

$$\frac{\partial g}{\partial n_j}=1$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_j}=\varepsilon_j$$

在得出第一个偏微商时，我们应用了近似的斯透林公式

$$\ln N!=\ln\left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right)^N$$

$$\ln n_j!=\ln\left(\frac{n_j}{\mathrm{e}}\right)^{n_j}$$

以后将在第十章的 § 27 中再回来议论这里的问题. 现在把上面求算三个偏微商的结果代入前面的方程中，我们最后得出

$$\ln\frac{\omega_j}{n_j}+\alpha+\beta\varepsilon_j=0$$

这样，上面的三个方程演化为

$$n_j=\omega_j\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_j}, j=1,2,3,\cdots$$

$$\sum_j n_j=N$$

$$\sum_j n_j\varepsilon_j=E$$

从前面二个方程中，我们可以求解乘数 $\alpha$ 如下：

$$\sum_j n_j=\mathrm{e}^{\alpha}\left[\sum_j\omega_j\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_j}\right]=N$$

$$\mathrm{e}^{\alpha}=\frac{N}{\sum_j\omega_j\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_j}}$$

$$\alpha=\ln\frac{N}{\sum_j\omega_j\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_j}}$$

不无遗憾，我们还不便直接求解乘数 $\beta$，而在第三章和第五章中，我们将设法论证，

乘数 $\beta$ 当可与体系的绝对温度联系如下：

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

这样，我们可以得出，微观状态数最大的分布的能级分布数公式为

$$n_j^* = \frac{N}{Q}\omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

式中 $Q$ 为子的配分函数或状态和，即

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

从这个结果可见，微观状态数最大的分布正是玻耳兹曼分布.

## §5 最可几分布和平衡分布

在本章的§4中，我们已经论证玻耳兹曼分布就是微观状态数最大的分布.这样，对于平衡分布之所以为玻耳兹曼分布的原因问题，我们倒不妨从分析微观状态数最大的分布与平衡分布间的关系来入手了.

现设有一个体系，它的总微观状态数为 $\Omega$，体系的热力学参数 $E$，$V$ 和 $N$ 是确定的，从而热力学状态也是确定的.但体系中 $N\sim10^{24}$ 个子的运动状态却可不断改变，从而体系的微观状态应该是瞬息万变的.现设在时间 $\tau$ 中，体系次第在 $\Omega$ 个微观状态间历经了很多次，而在此时间内，体系先后在某一微观状态中度过的时间设为 $\Delta\tau$，则可定义体系在这个微观状态中出现的可几率为

$$\mathrm{P} = \frac{\Delta\tau}{\tau}$$

在这里，我们将采纳一个十分重要的科学假设.这个假设指出，对热力学参数 $E$，$V$ 和 $N$ 确定的体系来说，各个微观状态当具有相等的可几率.换言之，对一个拥有 $\Omega$ 个微观状态的热力学体系来说，每个微观状态的可几率当为

$$\mathrm{P} = \frac{1}{\Omega}$$

而微观状态数为 $t_{\mathrm{X}}$ 的分布 X 当具有可几率

$$\mathrm{P} = \frac{t_{\mathrm{X}}}{\Omega}$$

这样，微观状态数最大的玻耳兹曼分布应该是可几率最大的分布，从而是最可几分布.

为了阐明最可几分布与平衡分布的关系问题，我们现在要分析一下最可几分布的特点.分析的结果将会指出，在一个子数为 $N\sim10^{24}$ 的热力学体系中，最可几分布在实质上可以代表体系的一切分布.

现在我们要通过一个简单而有启发性的实例来揭示最可几分布的这个特点.

现设有一体系，其中 $N$ 个定域子分布在属于同一能级的两个简并的量子状态 A 和 B 上. 体系中分布在量子状态 A 上的子数可用 $M$ 来代表，分布在 B 上的子数可用 $(N-M)$ 来代表，则体系的总微观状态数为

$$\Omega = \sum_{M=0}^{N} t(M) = \sum_{M=0}^{N} \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

式中右方每一项相当于把 $M$ 个状态为 A 和 $(N-M)$ 个状态为 B 的定域子排列在 $N$ 个定点上所产生的构型数，即相当于状态分布数为 $M$ 和 $N-M$ 的分布所占有的微观状态数. 上式使我们联想到代数中的二项式：

$$(x+y)^N = \sum_{M=0}^{N} \frac{N!}{M!(N-M)!} x^M y^{N-M} = \sum_{M=0}^{N} t(M) x^M y^{N-M}$$

在这个二项式中，令 $x=y=1$，则可得出

$$\sum_{M=0}^{N} \frac{N!}{M!(N-M)!} = \sum_{M=0}^{N} t(M) = \Omega = 2^N$$

而二项式中最大的系数当给出最可几分布的微观状态数：

$$t\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!}$$

而最可几分布的可几率当为

$$\mathrm{P}\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2}\right)}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

相对于其他分布，最可几分布是可几率最大的一个分布. 但从上式可见，体系的子数 $N$ 越大，最可几分布的可几率 $\mathrm{P}\left(\frac{N}{2}\right)$ 倒就越小. 而当体系的子数 $N \sim 10^{24}$ 时，即使是最可几分布，它的可几率也低得很，即

$$\mathrm{P}\left(\frac{N}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} \simeq 8 \times 10^{-13}$$

那么，为什么说，在一个子数 $N \sim 10^{24}$ 的体系中，最可几分布可以代表体系的一切分布呢？

为了回答这个问题，我们考虑一个分布，它的状态分布数 $M$ 偏离 $\frac{N}{2}$ 达 $m$，这个分布的可几率当为

$$\mathrm{P}\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2} \pm m\right)}{\Omega} = \frac{1}{2^N} \cdot \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}-m\right)!\left(\frac{N}{2}+m\right)!}$$

通过斯透林公式，上式不难演化为

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot\sqrt{\frac{N}{\left(\frac{N}{2}-m\right)\left(\frac{N}{2}+m\right)}}$$
$$\times\frac{1}{\left(1-\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m}\left(1+\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}}$$

在 $m\ll N$ 的条件下，上式可以进一步演化为

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^2}{N}}$$

图 5-1 中示意可几率函数 $P\left(\frac{N}{2}-m\right)$ 和定积分 $\int_m^\infty P\left(\frac{N}{2}-m\right)dm$ 随 $m$ 递变的情况. 根据误差函数表，我们不难给出

$$\sum_{m=-2\sqrt{N}}^{+2\sqrt{N}}P\left(\frac{N}{2}-m\right)\doteq\int_{-2\sqrt{N}}^{+2\sqrt{N}}P\left(\frac{N}{2}-m\right)dm$$
$$=\int_{-2\sqrt{N}}^{+2\sqrt{N}}\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-2m^2/N}dm>0.9999$$

这个结果说明，当体系的子数 $N\simeq10^{24}$ 时，状态分布数为

$$M=\frac{N}{2}-2\sqrt{N}\rightarrow\frac{N}{2}+2\sqrt{N}$$
$$=5\times10^{23}-2\times10^{12}\rightarrow5\times10^{23}+2\times10^{12}$$

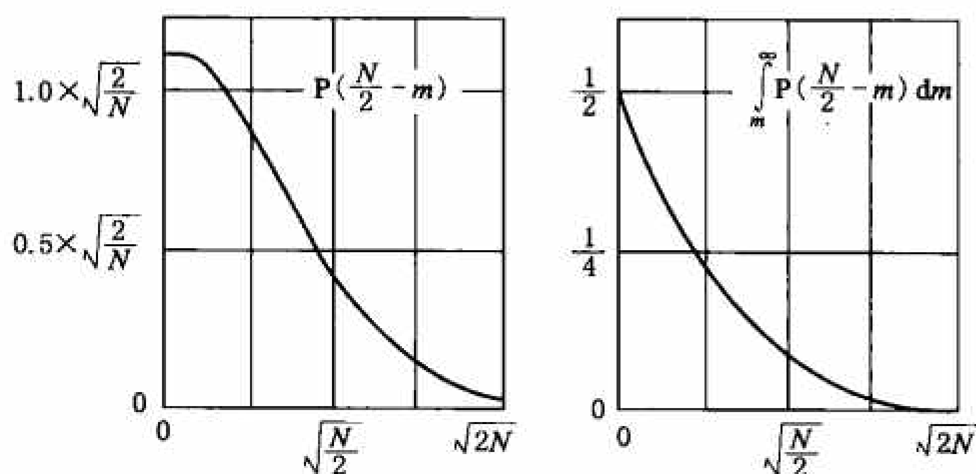



图 5-1　可几率函数 $P\left(\frac{N}{2}-m\right)$ 和定积分 $\int_m^\infty P\left(\frac{N}{2}-m\right)dm$

的各个分布所拥有的可几率已经非常接近于体系的全部分布所拥有的可几率：

$$\sum_{m=-\frac{N}{2}}^{+\frac{N}{2}}P\left(\frac{N}{2}-m\right)\rightarrow2\int_0^\infty P\left(\frac{N}{2}-m\right)dm=1$$

而这些分布的状态分布数

$$M = 499,999,999,998,000,000,000,000$$
$$\rightarrow 500,000,000,002,000,000,000,000$$

却与最可几分布的状态分布数

$$M = \frac{N}{2} = 500,000,000,000,000,000,000,000$$

在实质上并无区别.我们说,在一个子数 $N \sim 10^{24}$ 的体系中,最可几分布可以代表体系的一切分布,就是指的这种情况.当然,如果 $N$ 与 $\sqrt{N}$ 之间的数量级差得越远,亦即 $N$ 越大,这种情况就越突出.当 $N \sim 10^{24}$ 时,情况正如上面指出的那样,是十分突出的.

在子数 $N \sim 10^{24}$ 的热力学体系中,最可几分布为什么在实质上可以代表体系的一切分布,已经有所阐明了.那么,作为最可几分布的玻耳兹曼分布为什么就是平衡分布呢?

既然最可几分布可以代表得了的那些分布所拥有的可几率已经很接近于全部分布的可几率,那么,热力学体系的微观状态虽然瞬息万变,而体系却在最可几分布代表得了的那些分布中几乎度过了全部时间,从而热力学体系在时间进程中的瞬息万变,只不过是在这些分布所拥有的微观状态之间的辗转经历而已.

我们说,一个热力学体系在达到平衡后,它的能级分布数就会几乎不随时间改变.这样的分布就是所谓平衡分布.从上面的分析不难领会,平衡分布应该正是最可几分布代表得了的那些分布.而我们之所以声称,最可几分布或玻耳兹曼分布就是平衡分布,根据就在这里.

在本章中,我们为体系的分布得出了求算微观状态数的公式

$$t = N! \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \text{ 或 } \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

在这个公式的基础上,我们明确了玻耳兹曼分布就是最可几分布,最后阐明了平衡分布是玻耳兹曼分布的原因.

在分析的过程中,我们依靠了统计力学中的一个基本假设.这个假设指出,对热力学参数 $E$,$V$ 和 $N$ 确定的热力学体系来说,各个微观状态具有相等的可几率.正是在这个等可几假设的基础上,我们才有可能探讨和比较各种分布的可几率,从而揭示了热力学体系的大数 $N$ 对制约它们的统计性规律所起的决定作用.

在阐明玻耳兹曼分布定律的同时,本章也已为处理热力学体系的平衡问题开辟了途径.热力学体系的平衡分布既已明确为最可几分布,而求算一个热力学体系的最可几分布,在一定程度上已经成为一个并不困难的数学问题了.

## 习　题

Ⅱ-1　设有一个体系，由三个定域单维简谐振子组成，体系的能量为$\frac{11}{2}h\nu$，三个振子分别围绕定点O，P和Q进行振动. 请求算各个分布的能级分布数和微观状态数以及体系所拥有的全部微观状态数.

Ⅱ-2　设有三个穿绿色、二个穿灰色和一个穿蓝色制服的军人一起列队，试问有多少种队型？现设穿绿色制服的可有三种肩章并任取一种佩带，穿灰色的可有二种肩章，而穿蓝色的可有四种肩章，请列出求算队型数目的公式. 最后，请在这里为定域子体系论证，分布 X 的微观状态数公式为

$$t_X = N!\prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

Ⅱ-3　在公园的猴舍中陈列着三个金丝猴和两个长臂猿，金丝猴有红、绿两种帽子，任戴一种，而长臂猿可在黄、灰和黑三种中选戴一种，试问陈列时可出现几种不同的情况，并请列出求算的公式. 最后，请为离域子体系论证，分布 X 的微观状态数公式为

$$t_X = \prod_j \frac{(n_j+\omega_j-1)!}{n_j!(\omega_j-1)!}$$

Ⅱ-4　现在考虑离域子体系的一个分布 X，它的能级分布数设为 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$，而各个能级上的每个量子状态至多只能容纳一个子，则请论证，体系中 $N$ 个子在这个分布中可以给出的微观状态数为

$$\prod_j \frac{\omega_j!}{n_j!(\omega_j-n_j)!}$$

而在 $n_j \ll \omega_j$ 的条件下，微观状态数公式简化为 $\prod_j \frac{\omega_j^{n_j}!}{n_j!}$.

Ⅱ-5　现设有一座十层数宿舍，每层有一万个编了号的房间，宿舍内共住一百人，每层分住十人，则请就这一百人在这个宿舍内的住法问题论证下列结论：

(1) 如果不考虑这一百人的姓名和每间房所住人数不拘时，住法的数目为$\left(\frac{10009!}{10!\ 9999!}\right)^{10}$.

(2) 如果不考虑这一百人的姓名和每间房至多只住一个人时，住法的数目为$\left(\frac{10000!}{10!\ 9990!}\right)^{10}$.

(3) 在(2)中的住法都已包括在(1)中的住法中了，而且形成了后者的主体，即

$$\left(\frac{10000!}{10!9990!}\right)^{10}\Big/\left(\frac{10009!}{10!9999!}\right)^{10} \doteq (0.999)^{100} \doteq 0.9$$

(4) 存在着不等式

$$\frac{10009!}{10!9999!} > \frac{(10000)^{10}}{10!} > \frac{10000!}{10!9990!}$$

而当人数与房间数的比例更小时，这样的不等式将逐渐化为等式.

(5) 如果考虑这一百人的姓名时，(2)中的每一种住法将分化为 100! 种不同的住法，而对(1)中的有些住法来说，修正因子 100! 当偏大.

(6) 如果(4)中的不等式可以看成等式时，修正因子 100! 就既可应用于(2)，也可应用于(1)，而考虑姓名后的住法当为 100! $\left[\frac{(10000)^{10}}{10!}\right]^{10}$.

请根据上面的分析阐明，在离域子体系分布的微观状态数公式中，为什么修正离域子不可分辨性的因子是$\frac{1}{N!}$？分子、原子和电子等微粒都具有不可分辨性，那么为什么定域子在体系分布的微观状态数公式中是显得可以分辨的？

Ⅱ-6　请阐明下式的根据和意义：

$$\Omega=\Omega(E,V,N)$$

Ⅱ-7　请根据近似斯透林公式验证，玻耳兹曼分布的微观状态数公式为

$$\ln t_B = \ln(Q^N e^{E/kT}) \text{ 或 } \ln\left(\frac{1}{N!}Q^N e^{E/kT}\right)$$

式中

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}$$
$$E = \sum_j n_j \epsilon_j$$

并请论证，能量标度零点的选取并不影响上式的成立.

Ⅱ-8　设有一个圆柱形铁皮箱，体积为

$$V_0=\pi R^2 L=1000 \text{ 厘米}^3$$

铁皮面积为 $S=2\pi R^2+2\pi RL$，试问当铁皮面积为最小时，圆柱半径($R$)和高($L$)之间当有何关系，并请求算至少需要消耗多少面积的铁皮.

Ⅱ-9　设有一个由五个矩形围成的没有顶面的铁皮箱子，箱子的体积为 $V_0=abc=2000$ 厘米$^3$，式中 $a$,$b$ 和 $c$ 为箱子的长、宽和高，箱子的高度 $c=20$ 厘米，求算当铁皮面积

$$S=ab+2bc+2ca$$

最小时铁皮箱的长度和宽度.

Ⅱ-10　请计算阶乘 5!，并请根据这个结果验证不等式：

$$\sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N e^{\frac{1}{12(N+1/2)}} < N! < \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N e^{\frac{1}{12N}}$$

Ⅱ-11　请验证下表中的数值：

| $N$ | $\ln N!$ | $N\ln N-N$ | $\left(N+\frac{1}{2}\right)\ln N-N+\frac{1}{2}\ln(2\pi)$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 4.8 | 3.0 | 4.8 |
| 10 | 15.1 | 13.0 | 15.1 |
| 15 | 27.9 | 25.6 | 27.9 |
| 20 | 42.3 | 39.9 | 42.3 |
| 25 | 58.0 | 55.5 | 58.0 |

Ⅱ-12　请推引独立子体系的能量公式

$$E = \sum_j n_j \epsilon_j = N\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$$

Ⅱ-13　请逐步验证下列结果：

(1) 通过斯透林公式，可以得出

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{N}{\left(\frac{N}{2}-m\right)\left(\frac{N}{2}+m\right)}}\cdot\frac{1}{\left(1-\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m}\left(1+\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}}$$

(2) 在 $m\ll N$ 的条件下，可以得出

$$\sqrt{\frac{N}{\left(\frac{N}{2}-m\right)\left(\frac{N}{2}+m\right)}}\doteq\frac{2}{\sqrt{N}}$$

$$\ln\left[\left(1-\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m}\right]\doteq\left(\frac{N}{2}-m\right)\left[-\frac{2m}{N}-\frac{1}{2}\left(\frac{2m}{N}\right)^2\right]$$

$$\ln\left[\left(1+\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}\right]\doteq\left(\frac{N}{2}+m\right)\left[+\frac{2m}{N}-\frac{1}{2}\left(\frac{2m}{N}\right)^2\right]$$

$$\ln\left[\left(1-\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m}\left(1+\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}\right]\doteq\frac{2m^2}{N}$$

(3) 最后，得出

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)\doteq\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{\frac{-2m^2}{N}}$$

Ⅱ-14　请论证下列等式：

$$\sum_{m=-\frac{N}{2}}^{+\frac{N}{2}}P\left(\frac{N}{2}-m\right)\doteq\int_{-\frac{N}{2}}^{+\frac{N}{2}}P\left(\frac{N}{2}-m\right)dm\doteq\int_{-\infty}^{+\infty}P\left(\frac{N}{2}-m\right)dm$$

Ⅱ-15　关于误差函数

$$\mathrm{erf}x=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-y^2}dy$$

请验证下列等式：

(1) $\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}e^{-y^2}dy=\frac{1}{2}$

(2) $\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-y^2}dy=\int_0^{\infty}\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-y^2}dy=1$

(3) $\int_{-\infty}^{+\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^2}{N}}dm=1$

(4) $\int_{-2\sqrt{N}}^{+2\sqrt{N}}\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^2}{N}}dm=\int_{-2\sqrt{2}}^{+2\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-y^2}dy=0.99993$

[参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，附录三，326 页.]

Ⅱ-16　请根据可几率函数

$$P(m)=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-2m^2/N}$$

求算 $m$ 的均方根 $\sqrt{\overline{m^2}}$.[答案：$\sqrt{\overline{m^2}}=\sqrt{N}/2$]

Ⅱ-17*　现在考虑一个 $E$,$V$ 和 $N$ 确定的独立子体系，它的玻耳兹曼分布 B 的能级分布数设为

$n_1^*, n_2^*, \cdots, n_j^*, \cdots$，再设想一个能级分布数为 $n_1^*+\delta n_1, n_2^*+\delta n_2, \cdots, n_j^*+\delta n_j, \cdots$ 的分布 B′，则请逐步论证下列结果：

(1) $\ln \frac{t_{B'}}{t_B} = -\sum_j (n_j^*+\delta n_j) ln\left(1+\frac{\delta n_j}{n_j^*}\right)$

(2) 在 $\delta n_j \ll n_j^*$ 的条件下，可以得出

$$\ln \frac{t_{B'}}{t_B} = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{(\delta n_j)^2}{n_j^*}$$

(3) 在 $\omega_2=\omega_1, \varepsilon_2=\varepsilon_1$ 和 $(\varepsilon_3-\varepsilon_1)\gg kT$ 的场合下，玻耳兹曼分布 B 的能级分布数为 $n_1^*=n_2^*=\frac{N}{2}, n_3^*=\cdots=n_j^*=\cdots=0$，则能级分布数为 $n_1=\frac{N}{2}\pm m, n_2=\frac{N}{2}\mp m, n_3=\cdots=n_j=\cdots=0$ 的分布 B′当给出

$$\ln \frac{t_{B'}}{t_B} = -\frac{2m^2}{N}$$

Ⅱ-18　现设有一离域子体系，它的体积 $V$ 分成两个相等的部分. 又设分布在两个部分中的子数为 $M$ 和 $(N-M)$，形成一个空间分布，而 $M$ 和 $(N-M)$ 称为这个空间分布的分布数.

(1) 请阐述，上述空间分布当拥有 $\frac{N!}{M!\ (N-M)!}$ 个等可几的空间构型，而体系的各个分布所拥有的全部空间构型的总数为

$$\Omega = \sum_{M=0}^{N} t(M) = \sum_{M=0}^{N} \frac{N!}{M!(N-M)!} = 2^N$$

而各个空间构型都是等可几的.

(2) 请论证，分布数为 $M=\frac{N}{2}\pm m$ 的空间分布出现的可几率为

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-2m^2/N}$$

(3) 设在两个立方厘米的氦气中共含有 $2\times10^{19}$ 个 He 原子，请求算每立方厘米中 He 原子数 $M$ 偏离 $\frac{N}{2}=1\times10^{19}$ 达 0.0000001%以上的可几率.

Ⅱ-19*　醉汉走路，忽东忽西，每步长 $l$，走了 $N$ 步以后，离出发点的距离当为

$$x = +Ml-(N-M)l = \left(\frac{N}{2}\pm m\right)l - \left(\frac{N}{2}\mp m\right)l = \pm 2ml,$$

$$M = 0,1,2,\cdots,N$$

$$m = 0,1,2,\cdots,\frac{N}{2}$$

请论证，当 $N, M$ 和 $m$ 都很大，而 $m\ll N$ 时，醉汉在忽东忽西地行走 $N$ 步后，离开出发点的距离为 $x=\pm 2ml$ 的可几率当为

$$P(m) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-2m^2/N}$$

这个问题一般称为无规行走问题.

Ⅱ-20　掷两个骰子时可以给出几种点数？给出每种点数的可几率如何计算？最可几的点数为何？请利用这个简单实例阐明本章中交待的分布、体现一个分布的微观状态数、等可几假设以及最可几分布等概念. 请再考虑，如果一次掷出一亿个骰子时，情况又当如何？

# 第三章　平动子和简谐振子的配分函数

在第二章中，我们明确了热力学体系的平衡分布实际上就是最可几分布. 我们即有办法求算最可几分布，那么推测热力学体系的平衡分布和有关的性质，也就成为力所能及的事情了. 在分析和求算热力学体系的平衡分布和有关的性质时，我们将着重依靠配分函数.

在第三和第四章中，我们将探讨配分函数的计算方法. 本章选取平动子和简谐振子作为讨论对象，并将交待相空间以及在其中表达和计算配分函数的原理. 在第四章中，我们将进一步讨论双原子分子和多原子分子的配分函数.

在第一章中已经给出，子的配分函数或状态和定义为

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

在求算配分函数的数值时，我们还应注意能量标度零点的取法. 能量标度零点可以有两种取法，一种是把子的最低能级的能值定为 $\varepsilon_1$，而另一种取法是把子的最低能级定为能量标度的零点. 在后一种取法中，子的配分函数实际上是

$$Q_0 = \sum_j \omega_j e^{-(\varepsilon_j-\varepsilon_1)/kT}$$

在配分函数中，每个项代表一个能级的有效状态数或有效容量，而整个配分函数给出子的有效状态数或有效容量. 而在最可几分布中，体系中的 $N$ 个子是按照有效状态数或有效容量分配给各个能级的，这个情况不难从下式看出：

$$n_j = N \cdot \frac{\omega_i e^{-\varepsilon_j/kT}}{Q}$$

关于配分函数的作用，由此亦可窥见一斑. 在求算各种分布函数时，一般都需要应用配分函数. 在本章中，我们还将通过平动子和简谐振子的配分函数给出一系列分布函数. 以后在第五章中，我们还将进一步交待，如何在配分函数的基础上给出热力学体系的熵、自由能和自由焓等热力学函数.

## §6　平动子和简谐振子的配分函数计算

在这里，我们将计算平动子和简谐振子的配分函数，然后分别结合单原子气体和晶体的比热问题来探讨所得的结果. 平动子和简谐振子的配分函数应用极广.

### 6-1　平动子的配分函数

根据量子理论，在长、宽和高各为 $a$，$b$ 和 $c$ 的容器中，质量为 $m$ 的三维平动子

的能谱为

$$\varepsilon(p,q,r)=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{p^2}{a^2}+\frac{q^2}{b^2}+\frac{r^2}{c^2}\right)$$

$$p,q,r=1,2,3,\cdots$$

三维平动子的配分函数当为

$$Q_{\mathrm{Tr}}=\sum_{p,q,r}\mathrm{e}^{\frac{\beta h^2}{8m}\left(\frac{p^2}{a^2}+\frac{q^2}{b^2}+\frac{r^2}{c^2}\right)}$$

$$=\sum_{p=1}^{\infty}\mathrm{e}^{\left(\frac{\beta h^2}{8ma^2}\right)p^2}\sum_{q=1}^{\infty}\mathrm{e}^{\left(\frac{\beta h^2}{8mb^2}\right)q^2}\sum_{r=1}^{\infty}\mathrm{e}^{\left(\frac{\beta h^2}{8mc^2}\right)r^2}=Q_aQ_bQ_c$$

式中 $Q_a,Q_b,Q_c$ 各为单维平动子的配分函数，各与一个平动自由度相对应，其中

$$Q_a=\sum_{p=1}^{\infty}\mathrm{e}^{\left(\frac{\beta h^2}{8ma^2}\right)p^2}$$

现在定义

$$\alpha_a^2=-\frac{\beta h^2}{8ma^2}$$

而在 $\alpha_a^2\ll 1$ 的条件下，不难得出

$$Q_a=\sum_{p=1}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha_a^2p^2}\doteq\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha_a^2p^2}\,\mathrm{d}p$$

下面把乘数 $\beta=-\frac{1}{kT}$ 弄清楚以后，我们就会得出，在一般情况下，$\alpha_a^2\sim 10^{-16}$. 图 6-1 示意出上式左方的级数与右方定积分趋近的情况. 级数中的每一项相当于图中一个矩形的面积. 而当 $\alpha^2\sim 10^{-16}$ 时，这些并接矩形的面积总和就会等于曲线下面的面积. 而上式中的定积分可以求算如下：

$$\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha_a^2p^2}\,\mathrm{d}p=\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha_a}$$

将 $\alpha_a$ 的定义式代入后，得出

$$Q_a=a\left(-\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

同理，还可以得出

$$Q_b=b\left(-\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Q_c=c\left(-\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

因此，上述三维平动子的配分函数为

$$Q_{\mathrm{Tr}}=Q_aQ_bQ_c=abc\left(-\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

而容器的体积为

$$V = abc$$

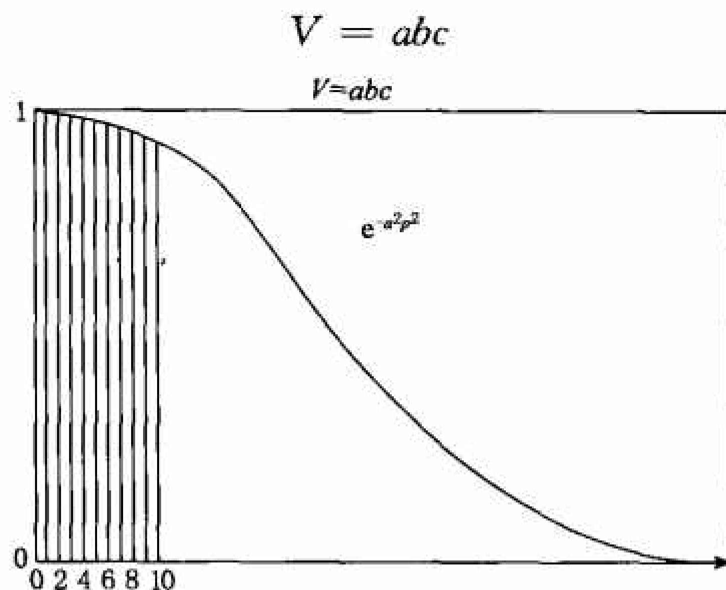



图 6-1　级数 $\sum_{p=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 p^2}$ 和定积分 $\int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 p^2} dp$ 的关系

从而对平动于体积为 $V$ 的容器中的平动子来说，配分函数当为

$$Q_{Tr} = V\left(-\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

根据上面的配分函数，由 $N$ 个三维平动子组成的体系的平动能可以求算如下：

$$E_{Tr} = N\frac{\partial \ln Q_{Tr}}{\partial \beta} = \frac{3}{2}N\left[-\frac{1}{\beta}\right]$$

单原子分子的热运动只有平动一种形式. 单原子气体，例如氦、氖、氩气和汞蒸气等的比热数据指出，在压力很低的情况下，它们的比热不随温度而递变，即

$$\widetilde{C}_V = \frac{3}{2}R$$

因此，一克原子完全的单原子气体的平动能应为

$$\widetilde{E}_{Tr} = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}N_{\circ}kT$$

这个能量应该正是 $N_{\circ}$ 个独立的三维平动子组成的体系所拥有的平动能，即

$$\frac{3}{2}N_{\circ}\left[-\frac{1}{\beta}\right] = \frac{3}{2}N_{\circ}kT$$

从而可以得出

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

因此，在体积为 $V$ 的容器中，质量为 $m$ 的平动子的配分函数为

$$Q_{Tr} = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

而给出这个平动配分函数时，平动能标的零点也可以认为是取在平动的基态能级

上.这个结果以后将应用得很多.

现在平动子体系的 $\beta$ 乘数已经弄清楚了.我们要抓住这个时机交待一下其他体系的 $\beta$ 乘数问题.在第四章中将进一步明确,任何两个独立子体系在达到热平衡后,它们的温度 $T$ 当趋于一致,而它们最可几分布中的 $\beta$ 值一定也会趋于一致.而一个温度为 $T$ 的完全的单原子气体即可给出

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

那么,对任何一个与上述单原子气体达成热平衡的独立子体系来说,不拘这个体系是气体或晶体,单原子气体或多原子气体,等等,最可几分布和平衡分布中的 $\beta$ 值亦应为 $-\frac{1}{kT}$,而在这里 $T$ 为达成热平衡的各个体系的共同温度.

### 6-2　简谐振子的配分函数和晶体的比热

现在我们要结合晶体的比热问题来计算和探讨简谐振子的配分函数.

在 $N$ 个原子组成的金刚石、铅和铝等原子晶体中,就热运动来说,每个原子相当于一个三维简谐振子或三个单维简谐振子.在第一章的§2中已有介绍,单维简谐振子的能谱为

$$\varepsilon(\mathrm{v}) = \left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

$$\mathrm{v} = 0,1,2,\cdots$$

式中 $\nu$ 为简谐振子的基本频率,即

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

$f$ 和 $m$ 各为振子的弹力常数和质量.单维振子的每个能级都是非简并的能级.在一个温度为 $T$°K的晶体体系中,单维简谐振子的配分函数为

$$Q_{\mathrm{v}} = \sum_{\mathrm{v}=0}^{\infty} e^{\beta\varepsilon(\mathrm{v})} = \sum_{\mathrm{v}=0}^{\infty} e^{\beta\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)h\nu}$$

$$= \frac{e^{\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{\beta h\nu}} = \frac{1}{2\sinh\left(-\frac{1}{2}\beta h\nu\right)}$$

对一个由 $3N$ 个单维简谐振子组成的体系来说,振动能为

$$E_{\mathrm{v}} = 3N\frac{\partial \ln Q_{\mathrm{v}}}{\partial\beta} = \frac{3}{2}Nh\nu + \frac{3Nh\nu}{e^{-\beta h\nu} - 1}$$

现设晶体的温度为 $T$°K,则它最可几分布和平衡分布的 $\beta$ 乘数当为

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

代入前式中,得出

$$Q_V = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

$$E_V = \frac{3}{2}Nh\nu + \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

最后给出晶体的比热为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

图 6-2 按上式示出晶体的比热值随$\frac{kT}{h\nu}$或$\frac{T}{\Theta_E}$递变的情况. 这里,称为爱因斯坦(Einstein)温度的 $\Theta_E=\frac{h\nu}{k}$. 从图中可见,当$\frac{kT}{h\nu}\gg1$ 时,晶体的比热值为

$$C_V = 3Nk$$

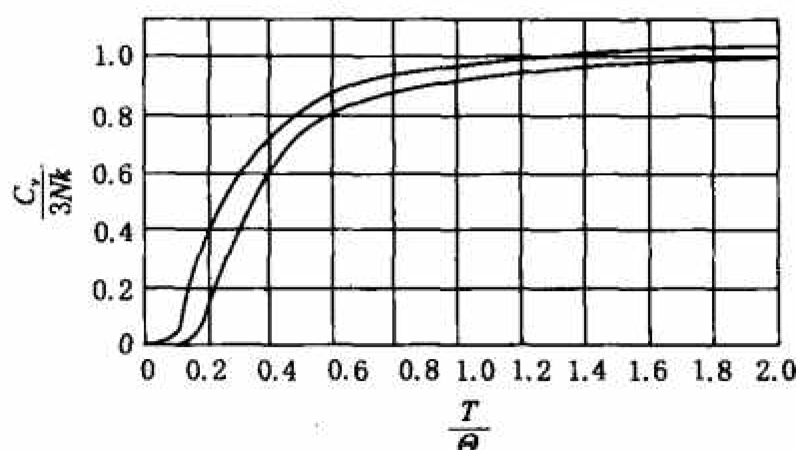



图 6-2 爱因斯坦晶体(下)和德拜晶体(上)的比热曲线

从而给出杜隆-珀替定律. 而在$\frac{h\nu}{kT}\simeq1$ 的场合下,晶体比热随着$\frac{kT}{h\nu}$的降低而迅速减小. 铅和金刚石中原子振动的基本频率各为 $\nu\sim2\times10^{12}$ 和 $4\times10^{13}$ 秒$^{-1}$,它们的爱因斯坦温度 $\Theta_E$ 各为$\sim$100°和 2000°K. 因此,铅在室温下即可遵守杜隆-珀替定律,而金刚石要到好几千度才遵守. 当$\frac{kT}{h\nu}$较小时,振子能谱量子化的效应特别突出. 而在$\frac{kT}{h\nu}$较大时,简谐振子还原为能谱连续的经典振子,而正是在这个基础上,晶体才遵守杜隆-珀替定律的.

如果用一个由 $3N$ 个基本频率相同的单维简谐振子组成的体系代表 $N$ 个原子结合成的晶体的热运动时,所得的晶体模型一般称为爱因斯坦模型(1907).

爱因斯坦模型虽然抓住了晶体热运动中的某些基本情况,但给出的比热曲线在数值上还有偏差,从而晶体模型尚有待修正. 后来,德拜(Debye)理论(1912)指出,晶体中 $3N$ 个单维简谐振子并不具有相同的基本频率,它们的 $3N$ 个基本频率却按一定方式分布在 $\nu=0\rightarrow\nu_D$ 的范围内. 在这里 $\nu_D$ 称为晶体的德拜频率. 不难论证,基本频率分布在间隔 $\nu\rightarrow\nu+d\nu$ 中的振子数当为

$$n(\nu)\mathrm{d}\nu = 9N\frac{\nu^2}{\nu_D^3}\mathrm{d}\nu$$

这样，德拜模型给出，晶体的振动能公式为

$$E_V = \int_0^{\nu_D}\left[\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]n(\nu)\mathrm{d}\nu$$
$$= \frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\left[\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]\nu^2\mathrm{d}\nu$$

式中$\left[\frac{1}{2}h\nu+\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]$为一个基本频率为$\nu$的单维简谐振子的平均振动能. 现在定义晶体的德拜温度为

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

并令

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

和

$$x_D = \frac{h\nu_D}{kT}$$

这样，上式可演化为

$$E_V = \frac{9}{8}Nh\nu_D + 9NkT\left(\frac{T^3}{\Theta_D^3}\right)\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}\mathrm{d}x$$

式中右方第一项代表零点能，而第二项中的积分一般称为德拜积分. 在高温和低温场合下，德拜积分可以利用函数求积，而在其他场合下需用数值法求积.

在低温场合下或$x_D$很大时，德拜积分给出

$$\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}\mathrm{d}x = \int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}\mathrm{d}x - \int_{x_D}^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}\mathrm{d}x$$
$$\doteq \int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}\mathrm{d}x = \frac{\pi^4}{15}$$

因此，在低温场合下，晶体的振动能为

$$E_V = \frac{9}{8}Nh\nu_D + 9NkT\left(\frac{T^3}{\Theta_D^3}\right)\frac{\pi^4}{15}$$

而晶体的比热为

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 Nk\frac{T^3}{\Theta_D^3} = 3Nk\left[77.93\times\left(\frac{T^3}{\Theta_D^3}\right)\right]$$

这个公式称为德拜的立方定律公式. 在第八章中交待量热熵的测定时，还要回来应用这个定律.

应用数值法求算德拜积分后，我们可以得出晶体的比热曲线. 图 6-2 中上面的

那个图线就是德拜模型给出的比热曲线，而它又已与实验曲线趋近了一步. 不难论证，在高温场合下，德拜公式也给出杜隆-珀替定律. 我们将在第十三章的 § 35 中再回来进一步讨论晶体的振动和比热理论.

## § 7 配分函数在相空间中的表达和计算

在计算配分函数和分布函数时，我们往往会遇到一些技术问题. 在相空间概念的帮助下，这些问题一般都可迎刃而解.

### 7-1 相空间

相空间原来是一个经典力学中的概念，在这里应用时还需要按照量子理论的观点进行适当的改造.

现在我们先来谈谈，什么是相空间?

在经典力学中，相空间是一个表达质点运动状态或相状态的多维概念空间. 例如一个三维平动子的相状态可以通过三个笛卡儿坐标和三个相应的动量分量坐标，即通过 $x,y,z$ 和 $p_x,p_y,p_z$ 表达出来. 现在我们设想有一个由 $x,y,z,p_x,p_y,p_z$ 等(2×3)个正交坐标构成的(2×3)维空间，这个概念空间就是一个相空间. 在这个相空间中，每个点代表着平动子的一个相状态或运动状态，而平动子的每个相状态在相空间中有一个代表点. 那么，为什么说相空间是一个由正交坐标构成的概念空间呢? 在这个相空间中，(2×3)个正交坐标的间隔

$$x \to x + dx$$
$$y \to y + dy$$
$$z \to z + dz$$
$$p_x \to p_x + dp_x$$
$$p_y \to p_y + dp_y$$
$$p_z \to p_z + dp_z$$

内可以设想一个(2×3)维的相体积元

$$dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

而下面我们将看到，相空间的相体积元在坐标和相应动量的变换中是不变的. 例如，在极坐标系中，我们也可以把极坐标 $r,\theta,\varphi$ 和相应的动量坐标 $p_r,p_\theta,p_\varphi$ 当作正交坐标来构成相空间和给出相体积元

$$dr\,d\theta\,d\varphi\,dp_r\,dp_\theta\,dp_\varphi$$

并可论证

$$dx\,dy\,dz\,dp_x dp_y dp_z = dr\,d\theta\,d\varphi\,dp_r\,dp_\theta\,dp_\varphi$$

而在这个(2×3)维的相空间中，能量为 $\varepsilon$ 的各个平动子的代表点应该都落在一个

$(2\times3-1)$维的等能面上：

$$\varepsilon(x,y,z,p_x,p_y,p_z)=\varepsilon$$

在这样的相空间中，一个个点可以代表组成一个体系的各个子的运动状态或相状态，一般称它为$\mu$-空间．$\mu$-空间是描述一个个分子(molecule)的运动状态的相空间．若分子的运动自由度为$s$，则它的$\mu$-空间应为$2s$维的概念空间．例如，单原子分子相当于一个三维平动子，它的相空间或$\mu$-空间是一个$(2\times3)$维的空间．

我们也可以通过一种多维概念空间来表示整个由$N$个分子组成的体系的运动状态或相状态，这样的相空间一般称为$\Gamma$-空间．$\Gamma$-空间是描述整个气体(gas)的运动状态的相空间．现设有一个由$N$个三维平动子组成的体系，它的运动状态可以通过

$$\begin{gathered}x_1,y_1,z_1,p_{x_1},p_{y_1},p_{z_1}\\ x_2,y_2,z_2,p_{x_2},p_{y_2},p_{z_2}\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ x_N,y_N,z_N,p_{x_N},p_{y_N},p_{z_N}\end{gathered}$$

等$(2\times3N)$个正交坐标明确地表达出来，从而这个体系的相空间或$\Gamma$-空间是由上述$(2\times3N)$个正交坐标构成的多维概念空间．在这个$(2\times3N)$维的$\Gamma$-空间中，每个点代表着整个体系的一个运动状态，而体系的每个运动状态在相空间中有一个相应的代表点．在这个$(2\times3N)$维的相空间中，可以设想一个相应的相体积元：

$$dx_1dy_1dz_1\cdots dx_Ndy_Ndz_Ndp_{x_1}dp_{y_1}dp_{z_1}\cdots dp_{x_N}dp_{y_N}dp_{z_N}$$

而在这个$(2\times3N)$维相空间或$\Gamma$-空间中，能量为$E$的平动子体系的代表点应该都落在一个$(2\times3N-1)$维的等能面上：

$$E(x_1,y_1,z_1,\cdots,x_N,y_N,z_N,p_{x_1},p_{y_1},p_{z_1},\cdots,p_{x_N},p_{y_N},p_{z_N})=E$$

组成体系的每个分子若具有$s$个运动自由度时，则整个体系的相空间或$\Gamma$-空间当为一个$(2\times sN)$维的概念空间．对$N$个三维平动子组成的体系来说，$\Gamma$-空间是一个$(2\times3N)$维的概念空间．

以后，我们将看到，分子的配分函数可以在$\mu$-空间中表达和计算，而体系的配分函数，在原则上应该在$\Gamma$-空间中予以表达和计算．

正如前面已经提到过的那样，我们想在相空间中表达和计算配分函数之前，还需要按量子理论对经典力学的相空间概念有所改造．

在相空间中，每个点都代表一个运动状态，那么在某一部分相空间中，它的相体积越大，它所代表的运动状态就越多，从而我们想掌握的这一部分运动状态的数目可以通过相空间中相应部分的相体积来衡量．例如分子的能量分布在间隔$\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon$内的运动状态，可以在$\mu$-空间中通过相应的等能面$\varepsilon$和$\varepsilon+d\varepsilon$之间所包含的相体积

$$\int_{\{\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon\}}\cdots\int dx_1\,dy_1\,dz_1\cdots dp_{x_s}\,dp_{y_s}\,dp_{z_s}$$

来衡量. 又如体系的能量分布在间隔 $E\to E+dE$ 内的运动状态,可以在 $\Gamma$-空间中通过相应的等能面 $E$ 和 $E+dE$ 之间所包含的相体积

$$\int_{\{E\to E+dE\}}\cdots\int dx_1\,dy_1\,dz_1\cdots dp_{x_N}\,dp_{y_N}\,dp_{z_N}$$

来衡量.

量子理论的一个基本观点指出,我们若沿用经典力学中的位置坐标和相应的动量分量坐标去描述一个个像电子、原子和分子这样的微粒时,就会产生下列海森堡(Heisenberg)测不准关系式所表达的不确定性:

$$\Delta x\cdot\Delta p_x\sim h$$
$$\Delta y\cdot\Delta p_y\sim h$$
$$\Delta z\cdot\Delta p_z\sim h$$

而对分子的每一个运动自由度来说,若用位置坐标 q 和相应的动量坐标 p 来描述一个分子时,都会产生这样的不确定性:

$$\Delta q\cdot\Delta p\sim h$$

事实上,这种不确定性说明,经典力学中通过位置坐标 q 和动量坐标 p 等去描述质点运动的方法,在处理电子、原子和分子等微粒的运动时,已经并不像在处理质点运动时那样明确了. 但在描述微粒的运动时,即还须要依靠经典力学中的力学量 q 和 p 等,这样就必须承认海森堡测不准关系,并把它作为量子理论的一个基本观点来改造质点运动的描述方法.

从经典力学的观点出发,相空间中任何一个部分都可以包含难以计数的代表点. 而根据海森堡测不准关系,在一个$(2\times s)$维的 $\mu$-空间中,代表分子每一个运动状态的不是一个相点,而是一个相体积为 $h^s$ 的相胞. 例如在三维平动子的 $\mu$-空间中,每个体积为 $h^3$ 的相胞代表子的一个运动状态,而能量分布在间隔 $\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon$ 内的量子状态数当为

$$\omega(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{1}{h^3}\int_{\{\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon\}}\cdots\int dx\,dy\,dz\,dp_x dp_y dp_z$$

例如根据经典力学,一个三维平动子的能量函数为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)=\frac{1}{2m}p^2$$

则在能量间隔 $\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon$ 内的量子状态数为

$$\omega(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{1}{h^3}\int_{\{\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon\}}\cdots\int dx\,dy\,dz\,dp_x dp_y dp_z$$
$$=\frac{V}{h^3}\iiint_{\{\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon\}}dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{V}{h^3}\left\{\frac{4}{3}\pi[2m(\varepsilon+d\varepsilon)]^{3/2}-\frac{4}{3}\pi(2m\varepsilon)^{3/2}\right\}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V\varepsilon^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon$$

我们也可设法从平动子的能谱公式中直接得出这个公式.

同理,在一个$(2\times sN)$维的$\Gamma$-空间中,代表体系的一个量子状态的相胞的相体积为$h^{sN}$.例如在一个单原子气体的$\Gamma$-空间中,每个相胞的相体积为$h^{3N}$,而能量分布在间隔$E\to E+dE$内的体系的量子状态数为

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{3N}}\underset{\{E\to E+dE\}}{\int\cdots\int} dx_1\,dy_1\,dz_1\cdots dp_{x_N}\,dp_{y_N}\,dp_{z_N}$$

## 7-2　配分函数在相空间中的表达

我们将着重讨论如何在$\mu$-空间中表达分子的配分函数问题.

现设有一体系,组成它的分子的能级为

$$\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$$

而相应的简并度为

$$\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_j,\cdots$$

则分子的配分函数定义为按全部量子状态做成的下列状态和:

$$Q=\sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

现设分子的运动自由度为$s$,则在分子的$(2\times s)$维的$\mu$-空间中,当分子的位置坐标$q_1,q_2,\cdots,q_s$和动量坐标$p_1,p_2,\cdots,p_s$所构成的$(2\times s)$个正交坐标分别分布在间隔

$$q_1\to q_1+dq_1$$
$$q_2\to q_2+dq_2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$q_s\to q_s+dq_s$$
$$p_1\to p_1+dp_1$$
$$p_2\to p_2+dp_2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$p_s\to p_s+dp_s$$

内时,分子的能量函数为

$$\varepsilon=\varepsilon(q_1,q_2,\cdots,q_s,p_1,p_2,\cdots,p_s)$$

而相应的量子状态数为

$$\frac{1}{h^s}dq_1\,dq_2\cdots dq_s\,dp_1\cdots dp_s$$

我们可按分子的全部量子状态作成状态和如下:

$$Q = \int\cdots\int\left(\frac{1}{h^s}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}p_s\right)\mathrm{e}^{-\varepsilon(q_1,q_2,\cdots,q_s)/kT}$$
$$= \frac{1}{h^s}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-\varepsilon(q_1,\cdots,p_s)/kT}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}p_s$$

上式系在整个相空间中求积. 这样，我们终于在分子的相空间或 $\mu$-空间中表达了它的配分函数.

### 7-3 在相空间中计算平动子和简谐振子的配分函数

根据经典力学，一个质量为 $m$ 的三维平动子的能量函数为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

这样，三维平动子的配分函数可在相空间中表达如下：

$$Q_{\mathrm{Tr}} = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^c\int_0^b\int_0^a \mathrm{e}^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

式中 $a$，$b$ 和 $c$ 为容纳平动子的容器的长、宽和高. 将上式中的重积分整理后，得出

$$Q_{\mathrm{Tr}} = \frac{1}{h^3}\int_0^a\mathrm{d}x\int_0^b\mathrm{d}y\int_0^c\mathrm{d}z\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-p_x^2/2mkT}\mathrm{d}p_x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-p_y^2/2mkT}\mathrm{d}p_y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-p_z^2/2mkT}\mathrm{d}p_z$$
$$= \frac{abc}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-p^2/2mkT}\mathrm{d}p\right]^3 = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

式中 $V$ 为容器的体积. 由此可见，在相空间中得出的三维平动子的配分函数与本章的 § 6 中直接求和所得者完全一致.

在经典力学中，一个质量为 $m$ 和弹力常数为 $f$ 的单维简谐振子的能量函数为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}fx^2 = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}fx^2$$

这样，单维简谐振子的配分函数可在相空间中表达和计算如下：

$$Q_{\mathrm{V}} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-(\frac{1}{2m}p_x^2+\frac{1}{2}fx^2)/kT}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p_x$$
$$= \frac{1}{h}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-p_x^2/2mkT}\mathrm{d}p_x\right]\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-fx^2/2kT}\mathrm{d}x\right]$$
$$= \frac{1}{h}\cdot\sqrt{2\pi mkT}\cdot\sqrt{2\pi kT/f} = kT\Big/\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{kT}{h\nu}$$

但在 § 6 中为单维简谐振子直接求和所得的配分函数为

$$Q_{\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}}{1-\mathrm{e}^{-h\nu/kT}}$$

而当 $h\nu \ll kT$ 时，上式亦演化为

$$Q_{\mathrm{V}} = \frac{kT}{h\nu}$$

由此可见，经典的相空间概念虽然已按海森堡测不准关系有所改造，这样的相空间给出的配分函数却仍然只能适用于子的能谱量子化并不显著的经典场合中. 利用相空间计算配分函数时，我们必须对这一点心中有数.

以上都是独立子体系. 在处理非独立子体系时，配分函数的表达和计算就需要Γ-空间了. 我们要推迟到第十章，再回来讨论这个问题.

## 7-4 相体积不变定理

相体积不变是经典力学相空间的一个重要性质，而这个性质是相空间能于按照测不准关系改造和在统计力学中发挥作用的根据所在. 相体积不变定理有两层含义，现在分述如下.

相体积不变定理的第一层含义是这样：相空间的相体积元在坐标和相应动量的变换中不变. 下面我们将通过一个简单的实例来说明这个含义.

在笛卡儿坐标系中，质点的动能函数为

$$\mathscr{T}=\frac{1}{2m}(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)$$

式中动量 $\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y$ 和 $\mathrm{p}_z$ 的定义式为

$$\mathrm{p}_x=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{x}}=m\dot{x}$$

$$\mathrm{p}_y=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{y}}=m\dot{y}$$

$$\mathrm{p}_z=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{z}}=m\dot{z}$$

而在极坐标系中，同一个动能函数当为

$$\mathscr{T}=\frac{1}{2}m(\dot{\mathrm{r}}^2+\mathrm{r}^2\dot{\theta}^2+\mathrm{r}^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2)$$

坐标 $\mathrm{r},\theta,\varphi$ 的动量定义为

$$\mathrm{p}_r=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{\mathrm{r}}}=m\dot{\mathrm{r}}$$

$$\mathrm{p}_\theta=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{\theta}}=m\mathrm{r}^2\cdot\dot{\theta}$$

$$\mathrm{p}_\varphi=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{\varphi}}=m\mathrm{r}^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}$$

这样，在笛卡儿坐标系中，质点的相体积元为

$$\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z$$

而在极坐标和相应动量的基础上，相体积元当为

$$\mathrm{dr}\ \mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi\ \mathrm{dp}_r\mathrm{dp}_\theta\mathrm{dp}_\varphi$$

下面我们要论证，这两个相体积元是相等的.

根据数学中多重积分的变数变换原理,我们可以给出

$$\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z = \frac{\partial(x,y,z,\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi,\mathrm{p}_\mathrm{r},\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)}\mathrm{dr}\ \mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi\ \mathrm{dp}_\mathrm{r}\mathrm{dp}_\theta\mathrm{dp}_\varphi$$

$$\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z = \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi)}\mathrm{dr}\ \mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi$$

$$\mathrm{dp}_x\ \mathrm{dp}_y\ \mathrm{dp}_z = \frac{\partial(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{p}_\mathrm{r},\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)}\mathrm{dp}_\mathrm{r}\mathrm{dp}_\theta\mathrm{dp}_\varphi$$

式中的变换因子称为雅可比换式(Jacobian). 例如,雅可比换式$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi)}$的定义为

$$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mathrm{r}} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \mathrm{r}} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \mathrm{r}} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix}$$

而雅可比换式$\frac{\partial(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{p}_\mathrm{r},\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)}$的定义为

$$\frac{\partial(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{p}_\mathrm{r},\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathrm{p}_x}{\partial \mathrm{p}_\mathrm{r}} & \frac{\partial \mathrm{p}_x}{\partial \mathrm{p}_\theta} & \frac{\partial \mathrm{p}_x}{\partial \mathrm{p}_\varphi} \\ \frac{\partial \mathrm{p}_y}{\partial \mathrm{p}_\mathrm{r}} & \frac{\partial \mathrm{p}_y}{\partial \mathrm{p}_\theta} & \frac{\partial \mathrm{p}_y}{\partial \mathrm{p}_\varphi} \\ \frac{\partial \mathrm{p}_z}{\partial \mathrm{p}_\mathrm{r}} & \frac{\partial \mathrm{p}_z}{\partial \mathrm{p}_\theta} & \frac{\partial \mathrm{p}_z}{\partial \mathrm{p}_\varphi} \end{vmatrix}$$

下面给出,从笛卡儿坐标系到极坐标系,坐标和相应动量的变换公式为

$$x = \mathrm{r}\sin\theta\cos\varphi$$

$$y = \mathrm{r}\sin\theta\sin\varphi$$

$$z = \mathrm{r}\cos\theta$$

$$\mathrm{p}_x = (\sin\theta\cos\varphi)\mathrm{p}_\mathrm{r} + \left(\frac{\cos\theta\cos\varphi}{\mathrm{r}}\right)\mathrm{p}_\theta - \left(\frac{\sin\varphi}{\mathrm{r}\sin\theta}\right)\mathrm{p}_\varphi$$

$$\mathrm{p}_y = (\sin\theta\sin\varphi)\mathrm{p}_\mathrm{r} + \left(\frac{\cos\theta\sin\varphi}{\mathrm{r}}\right)\mathrm{p}_\theta + \left(\frac{\cos\varphi}{\mathrm{r}\sin\theta}\right)\mathrm{p}_\varphi$$

$$\mathrm{p}_z = (\cos\theta)\mathrm{p}_\mathrm{r} - \left(\frac{\sin\theta}{\mathrm{r}}\right)\mathrm{p}_\theta$$

根据这些公式,我们可以得出,有关的雅可比换式为

$$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi)} = \mathrm{r}^2\sin\theta$$

$$\frac{\partial(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{p}_\mathrm{r},\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)} = \frac{1}{\mathrm{r}^2\sin\theta}$$

并得出,两个相体积元之间的变换因子为

$$\frac{\partial(x,y,z,\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi,\mathrm{p}_r,\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)}=\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\mathrm{r},\theta,\varphi)}\cdot\frac{\partial(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)}{\partial(\mathrm{p}_r,\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)}=1$$

这样，我们最后终于证明

$$\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z=\mathrm{dr}\ \mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi\ \mathrm{dp}_r\mathrm{dp}_\theta\mathrm{dp}_\varphi$$

在第二层含义下，相体积不变定理又称刘维(Liouville)定理. 下面我们将通过一个简单而有启发性的实例来交待一下刘维定理的含义.

现在考虑一个在恒定的力作用下进行单维运动的质点，它的运动方程当为

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=F$$

求解这个方程可以给出

$$\mathrm{p}_x(t)=Ft+\mathrm{p}_x(0)$$

$$x(t)=\frac{F}{2m}t^2+\frac{1}{m}\mathrm{p}_x(0)t+x(0)$$

这个质点的能量显然是守恒的，即

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}\mathrm{p}_x^2(t)-Fx(t)=\frac{1}{2m}\mathrm{p}_x^2(0)-Fx(0)$$

在相空间中，质点的相轨道是一个抛物线：

$$\mathrm{p}_x^2=2mF\left(x+\frac{\varepsilon}{F}\right)$$

图 7-1 中示出四个这样的质点的抛物线相轨道，它们各与四个不同的能量相对应. 在时间 $t=0$ 时，这四个质点在相空间中的代表点的坐标$(x,\mathrm{p}_x)$设各为

$$(\alpha,\beta),(\alpha+\Delta\alpha,\beta),(\alpha,\beta+\Delta\beta)\text{ 和}(\alpha+\Delta\alpha,\beta+\Delta\beta)$$

这四个点显然形成一个矩形，约如图 7-1 中所示. 这个矩形的相体积为

$$W=\Delta\alpha\cdot\Delta\beta$$

而在时间的进程中，这四个质点的代表点将在相空间中沿四个抛物线相轨道向前推进，而至时间 $t=\tau$ 时，它们的代表点当各为

$$\left(\frac{F}{2m}\tau^2+\frac{\beta}{m}\tau+\alpha,F\tau+\beta\right)$$

$$\left(\frac{F}{2m}\tau^2+\frac{\beta}{m}\tau+\alpha+\Delta\alpha,F\tau+\beta\right)$$

$$\left(\frac{F}{2m}\tau^2+\frac{\beta+\Delta\beta}{m}\tau+\alpha,F\tau+\beta+\Delta\beta\right)$$

和

$$\left(\frac{F}{2m}\tau^2+\frac{\beta+\Delta\beta}{m}\tau+\alpha+\Delta\alpha,F\tau+\beta+\Delta\beta\right)$$

现在这四个点形成的已经不是一个矩形，而是一个平行四边形了，约如图 7-1 中所示. 这个平行四边形的底边系与 $x$-轴平行，顶角则为 $\tan^{-1}\dfrac{m}{\tau}$，但值得注视的是这

个平行四边形的底和高总是 $\Delta\alpha$ 和 $\Delta\beta$，从而它的相体积仍为 $W=\Delta\alpha\cdot\Delta\beta$. 上面的分析指出，这样四个质点的相点所围成的矩形，可以在时间的进程中，随着质点的运动不断地改变形状，但它的体积却是不会改变的. 在刘维定理中，所谓相体积不变，就是指的这个情况. 在这个意义上，我们也可以为其他保守力场中的质点论证相体积不变原理，从而得出刘维定理.

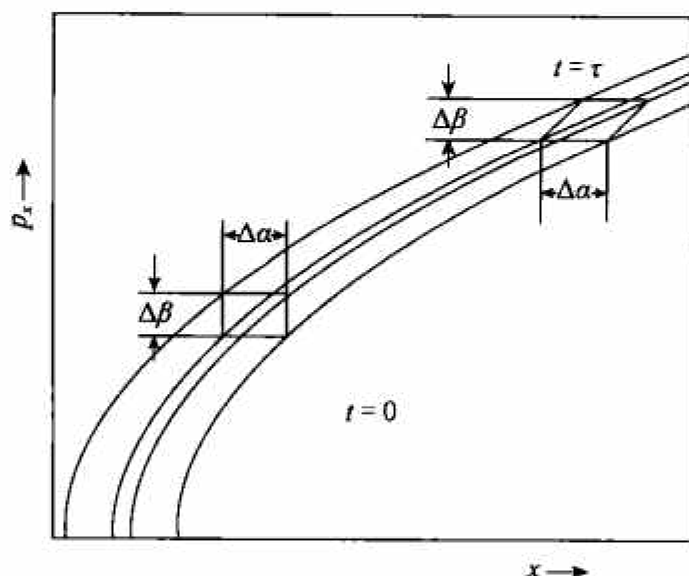



图 7-1　相体积不变原理的例示

在刘维定理的含义中，相体积不变定理实际上也是相点密度不变定理.

现设有 $N$ 个质量相同和处在相同力场中的质点，在某一瞬时它们的相点按一定的密度占据相空间的某一部分，那么在时间的进程中，它们会沿着各自的相轨道在相空间中移动，但它们会永远按同一密度占据相空间的一个部分. 图 7-2 示意相点密度不变原理.

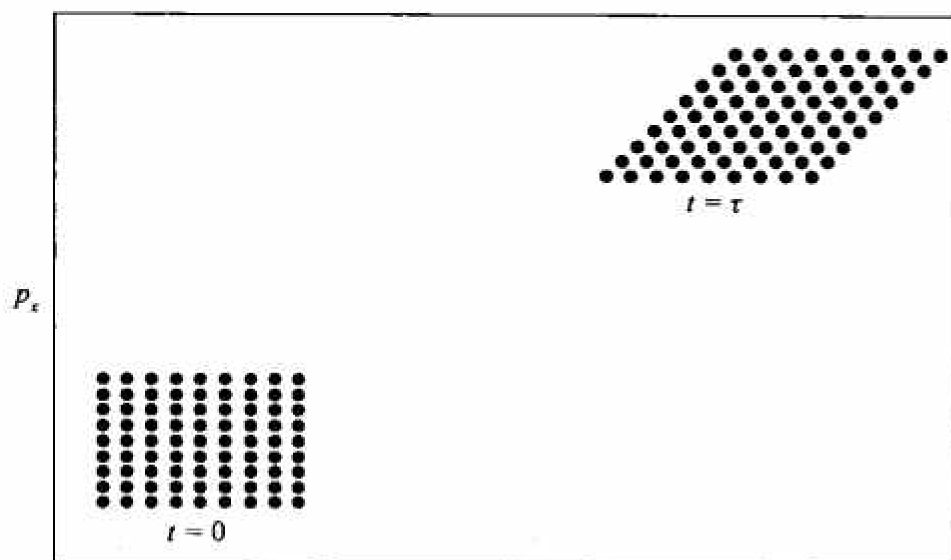



图 7-2　相点密度不变原理的示意

如果相空间不具备相体积和相密度守恒性质时，利用相体积来衡量运动状态的数目以及利用相体积确定的相胞来代表量子状态等，就没有什么意义了. 而我们也不难论证，相体积和相密度守恒性质是坐标与相应的动量构成的正交空间所特有的性质. 我们所以要利用这样构成的相空间，根据也在这里.

## §8　平动子和简谐振子体系的分布函数

在这里，我们将利用最可几分布中的分配原理，在平动子和简谐振子配分函数

的基础上，给出一系列有意义的分布函数. 结合这些实例，我们要对求算分布函数的原理有所交待.

## 8-1　三维平动子体系

### 1. 动量和速度分布函数

设有一个由 $N$ 个质量为 $m$ 的三维平动子组成的体系，体系的体积为 $V$，温度为 $T$°K，平动子的配分函数当为

$$Q_{\mathrm{Tr}}=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

则坐标和动量分量分别分布在间隔

$$\begin{gathered}x\to x+\mathrm{d}x\\ y\to y+\mathrm{d}y\\ z\to z+\mathrm{d}z\\ \mathrm{p}_x\to \mathrm{p}_x+\mathrm{dp}_x\\ \mathrm{p}_y\to \mathrm{p}_y+\mathrm{dp}_y\\ \mathrm{p}_z\to \mathrm{p}_z+\mathrm{dp}_z\end{gathered}$$

内的分子数当为

$$\begin{aligned}&n(x,y,z,\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\\ &=\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\left(\frac{1}{h^3}\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\right)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2m}(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)/kT}\\ &=\frac{1}{h^3}\cdot\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2m}(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)/kT}\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\end{aligned}$$

如果对分子的坐标值不加限制，而考虑分子的动量分量 $\mathrm{p}_x$，$\mathrm{p}_y$ 和 $\mathrm{p}_z$ 分别分布在间隔 $\mathrm{p}_x\to\mathrm{p}_x+\mathrm{dp}_x$，$\mathrm{p}_y\to\mathrm{p}_y+\mathrm{dp}_y$ 和 $\mathrm{p}_z\to\mathrm{p}_z+\mathrm{dp}_z$ 内时那么这样的分子数当为

$$\begin{aligned}&n(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)\mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\\ &=\left[\int_0^c\int_0^b\int_0^a n(x,y,z,\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\right]\mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\\ &=\frac{NV}{h^3Q_{\mathrm{Tr}}}\mathrm{e}^{-(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)/2mkT}\mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\end{aligned}$$

现设体系中动量分量 $\mathrm{p}_x$ 分布在间隔 $\mathrm{p}_x\to\mathrm{p}_x+\mathrm{dp}_x$ 内的分子数为 $n(\mathrm{p}_x)\mathrm{dp}_x$，而速度分量 $v_x$ 分布在相应的间隔 $v_x\to v_x+\mathrm{d}v_x$ 内的分子数为 $n(v_x)\mathrm{d}v_x$，则可给出

$$\begin{aligned}n(v_x)\mathrm{d}v_x&=n(\mathrm{p}_x)\mathrm{dp}_x=\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}n(\mathrm{p}_x,\mathrm{p}_y,\mathrm{p}_z)\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\right]\mathrm{dp}_x\\ &=\frac{NV}{h^3Q_{\mathrm{Tr}}}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{p}_y^2}{2mkT}}\mathrm{dp}_y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{p}_z^2}{2mkT}}\mathrm{dp}_z\right]\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{p}_x^2}{2mkT}}\mathrm{dp}_x\end{aligned}$$

$$= \frac{N}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-p_x^2/2mkT} dp_x = N\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

从而得出速度分量 $v_x$ 的分布函数

$$n(v_x) = N\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT} = n(0) e^{-mv_x^2/2kT}$$

这个公式可以在光谱实验中通过发光分子的都普勒(Doppler)效应所产生的谱线宽度来予以验证.

体系中动量 $p=\sqrt{p_x^2+p_y^2+p_z^2}$ 分布在间隔 $p \to p+dp$ 内的分子数当为

$$\begin{aligned} n(p)dp &= \iiint_{(p\to p+dp)} n(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \\ &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} n(p_x, p_y, p_z) p^2 dp(\sin\theta d\theta) d\varphi \\ &= \frac{NV}{h^3 Q_{Tr}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} (4\pi p^2) dp \end{aligned}$$

现设体系中速度 $v$ 分布在间隔 $v \to v+dv$ 内的分子数为 $n(v)dv$,则可给出

$$n(v)dv = n(p)dp = n(p)mdv = [mn(p)]dv$$

换言之,体系的速度分布函数为

$$\begin{aligned} n(v) &= mn(p) = m\left[\frac{NV}{h^3 Q_{Tr}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} (4\pi p^2)\right] \\ &= 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \end{aligned}$$

这个速度分布函数正是我们在第一章的§1中交待过的麦克斯韦速度分布函数.

2. 能量分布函数

现在我们要来求算能量分布函数 $n(\varepsilon)$,体系中分布在能量间隔 $\varepsilon \to \varepsilon + d\varepsilon$ 中的分子数设为 $n(\varepsilon)d\varepsilon$,则可给出

$$\begin{aligned} n(\varepsilon)d\varepsilon &= \frac{N}{Q_{Tr}}[\omega(\varepsilon)d\varepsilon] e^{-\varepsilon/kT} \\ &= 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \end{aligned}$$

在第一章的§1中,我们曾从麦克斯韦速度分布函数中得出了同一结果.

在第二章的§3中为离域子体系推引各个分布所拥有的微观状态数时,我们曾假设过 $n_j \ll \omega_j$. 根据上面的能量分布函数 $n(\varepsilon)$ 和§7中得出的函数 $\omega(\varepsilon)$,我们可以给出

$$\frac{n(\varepsilon)}{\omega(\varepsilon)} = \frac{N}{V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} < \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} = e^{\alpha}$$

而在物理化学中，一般离域子体系当给出

$$\frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \ll 1$$

从而得出

$$n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \ll \omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

由此可见，我们在§3中所作的假设是合理的.

最后，我们要利用能量分布函数 $n(\varepsilon)$ 来计算体系中能量分布在间隔 $\varepsilon \to \infty$ 中的分子数：

$$N(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^{\infty} n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{\varepsilon}{kT}}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$= \frac{2N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left[1 + \left(\frac{kT}{2\varepsilon}\right) - \left(\frac{kT}{2\varepsilon}\right)^2 + \cdots\right]$$

在应用这样的公式时，一般符合这样的条件：$\varepsilon \gg kT$，从而可以得出

$$N(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

在化学动力学中，我们会需要这样的公式.

## 8-2　在重力场作用下的气体

现在考虑一个断面积和高各为 $A$ 和 $c$ 的柱形容器，其中盛放 $N$ 个质量为 $m$ 的单原子分子. 现以柱轴为 $z$ 轴，柱底和柱顶的 $z$ 坐标各为 0 和 $c$，而重力的方向设与 $z$ 轴平行. 这样，单原子分子的能量函数当为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(\mathrm{p}_x^2 + \mathrm{p}_y^2 + \mathrm{p}_z^2) + mgz$$

而它的配分函数则为

$$Q = \frac{1}{h^3}\iiiiiint \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z$$

$$= \left[\frac{1}{h^3}\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)/2mkT}\mathrm{dp}_x\mathrm{dp}_y\mathrm{dp}_z\right] \times \left[\iint_{(A)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\int_0^c \mathrm{e}^{-mgz/kT}\mathrm{d}z\right]$$

$$= \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[A \cdot \frac{kT}{mg}(1 - \mathrm{e}^{-mgc/kT})\right]$$

$$= \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[\frac{kT}{mgc}(1 - \mathrm{e}^{-mgc/kT})\right]$$

$$= Q_{\mathrm{Tr}}Q_{\mathrm{G}}$$

式中 $Q_{\mathrm{Tr}}$ 为三维平动子的配分函数，而因子

$$Q_{\mathrm{G}} = \frac{kT}{m\mathrm{g}c}(1 - \mathrm{e}^{-m\mathrm{g}c/kT})$$

现设容器中分布在 $z$ 坐标间隔 $z \to z + \mathrm{d}z$ 中的分子数为 $n(z)\mathrm{d}z$，则我们不难给出

$$n(z)\mathrm{d}z = \frac{N}{Q}\left[\frac{1}{h^3}\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)/2mkT}\,\mathrm{d}\mathrm{p}_x\,\mathrm{d}\mathrm{p}_y\,\mathrm{d}\mathrm{p}_z \times \iint_{(A)} \mathrm{d}x\;\mathrm{d}y\right]\mathrm{e}^{-m\mathrm{g}z/kT}\;\mathrm{d}z = \frac{N}{cQ_{\mathrm{G}}}\mathrm{e}^{-m\mathrm{g}z/kT}\;\mathrm{d}z$$

当 $z=0$ 时，我们可以得出

$$n(0) = \frac{N}{cQ_{\mathrm{G}}}$$

这样，我们最后可以得出分布函数

$$n(z) = n(0)\mathrm{e}^{-m\mathrm{g}z/kT}$$

在本世纪初，皮兰曾利用这个公式测定过玻耳兹曼常数(1908).

## 8-3 简谐振子体系

### 1. 单维简谐振子体系的能量分布函数

设有 $N$ 个基本频率为 $\nu$ 的单维简谐振子组成一个体系，又设体系的温度为 $T$°K，则单维简谐振子的配分函数为

$$Q_{\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{e}^{-h\nu/2kT}}{1 - \mathrm{e}^{-h\nu/kT}}$$

而在经典场合下，这个配分函数演化为$\dfrac{kT}{h\nu}$.

现在要在量子场合下考虑振子体系的分布函数. 在上述振子体系中，分布在能级 $\varepsilon_{\mathrm{v}}$ 上的子数当为

$$n_{\mathrm{v}} = \frac{N}{Q_{\mathrm{V}}}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{v}}/kT} = \frac{N}{Q_{\mathrm{V}}}\mathrm{e}^{-(\mathrm{v}+\frac{1}{2})h\nu/kT}$$

而体系中能量不低于 $\varepsilon_{\mathrm{v}}$ 的子数则为

$$N_{\varepsilon\gg\varepsilon_{\nu}} = n_{\nu} + n_{\nu+1} + \cdots = \frac{N}{Q_{\mathrm{V}}}[\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\nu}/kT} + \mathrm{e}^{-\varepsilon_{\nu+1}/kT} + \cdots]$$

$$= \frac{N}{Q_{\mathrm{V}}}\mathrm{e}^{-\nu h\nu/kT}[\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT} + \mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT} + \cdots] = N\mathrm{e}^{-\nu h\nu/kT}$$

在经典场合下，我们也可在相空间中求算上面的分布函数. 在上述振子体系中，坐标和动量分量分别分布在间隔

$$x \to x + \mathrm{d}x$$

$$\mathrm{p}_x \to \mathrm{p}_x + \mathrm{d}\mathrm{p}_x$$

中的简谐振子数当为

$$n(x,p_x)dx\ dp_x=\frac{N}{Q_V}\left\{\frac{dx\ dp_x}{h}\right\}e^{-\varepsilon(x,p_x)/kT}$$

$$=\frac{N\nu}{kT}e^{-\varepsilon(x,p_x)/kT}dx\ dp_x$$

现设单维简谐振子的振动能为 $\varepsilon$，则振子在各个瞬时的坐标和动量各为

$$x(t)=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{f}}\cos2\pi\nu t$$

$$p_x(t)=-\sqrt{2m\varepsilon}\sin2\pi\nu t$$

如果在相空间中把代表振子各个瞬时运动状态的相点连接起来，就可得出图 8-1 中的相轨道. 不难给出，振子相轨道的方程为

$$\frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{f}}\right)^2}+\frac{p_x^2}{(\sqrt{2m\varepsilon})^2}=1$$

它是一个半轴为$\sqrt{\frac{2\varepsilon}{f}}$和 $\sqrt{2m\varepsilon}$的椭圆，这个椭圆的面积为

$$\pi\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{f}}\right)(\sqrt{2m\varepsilon})=\frac{\varepsilon}{\nu}$$

而相空间中与振子的能量间隔 $\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon$ 相当的相胞数为

$$\frac{1}{h}\cdot\frac{d\varepsilon}{\nu}=\frac{d\varepsilon}{h\nu}$$

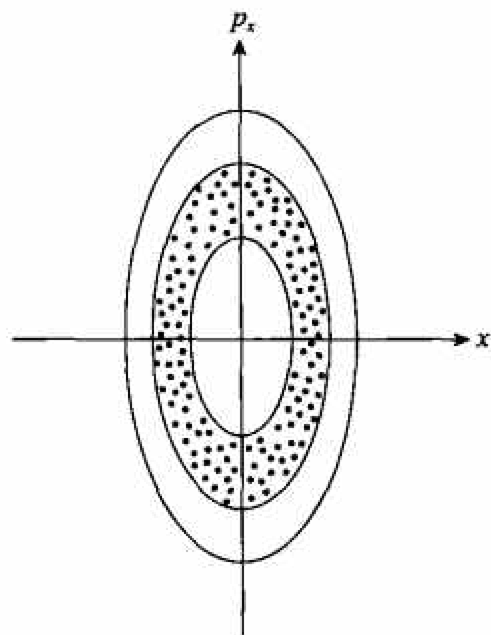


图 8-1　单维简谐振子的三个椭圆相轨道：它们的能量各为 $h\nu$，$2h\nu$ 和 $3h\nu$

因此，分布在这个能量间隔中的振子数为

$$n(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{N}{Q_V}\cdot\left(\frac{d\varepsilon}{h\nu}\right)e^{-\varepsilon/kT}$$

$$=\frac{N}{kT}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon$$

这样，体系中能量不低于 $\varepsilon$ 的振子数为

$$N(\varepsilon)=\int_\varepsilon^\infty n(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{N}{kT}\int_\varepsilon^\infty e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon$$

$$=\frac{N}{kT}[-kTe^{-\varepsilon/kT}]_\varepsilon^\infty=Ne^{-\varepsilon/kT}$$

*2. 自由度较多的简谐振子所组成的体系的能量分布函数*

单维简谐振子只有一个振动自由度，而爱因斯坦晶体中的一个原子拥有三个独立的振动自由度. 以后我们将看到，一个多原子分子可以拥有很多独立的振动自

由度，而每一个振动自由度相当于一个单维简谐振子.

上面给出，在经典场合下，$N$ 个单维简谐振子组成的体系中振动能分布在间隔 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+d\varepsilon$ 中的子数为

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = Ne^{-\varepsilon/kT}d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

换言之，对一个单维简谐振子来说，振动能分布在间隔 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+d\varepsilon$ 中的可几率为

$$e^{-\varepsilon/kT}d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

下面我们要进一步证明，在经典场合下，对一个拥有 $s$ 个振动自由度的振子来说，振动能分布在间隔 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+d\varepsilon$ 中的可几率为

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

在单维简谐振子的场合下，振动自由度数 $s=1$，从而振动能分布在间隔 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+d\varepsilon$ 中的可几率为

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{(1-1)}}{(1-1)!}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

因此，上面待证的公式，至少在 $s=1$ 的场合下是正确的.

现在考虑振子在 $s$ 个振动自由度以外还有一个振动自由度，要是上面待证的公式是正确的话，则振子在这 $s$ 个振动自由度和第$(s+1)$个振动自由度中分别储存振动能 $\varepsilon'\rightarrow\varepsilon'+d\varepsilon'$和 $\varepsilon''\rightarrow\varepsilon''+d\varepsilon''$的可几率当为

$$\left\{\frac{\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}}d\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)\right\}\times\left\{e^{-\frac{\varepsilon''}{kT}}d\left(\frac{\varepsilon''}{kT}\right)\right\}$$

现设储存在$(s+1)$个振动自由度中的总振动能为 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+d\varepsilon$，则在考虑振动能 $\varepsilon$ 分成 $\varepsilon'$和 $\varepsilon''$的各种可能性后，我们可以得出

$$\varepsilon \leqslant \varepsilon' + \varepsilon'' \leqslant \varepsilon + d\varepsilon$$

和

$$\varepsilon'' = (\varepsilon - \varepsilon') \rightarrow (\varepsilon - \varepsilon') + d\varepsilon$$

并进一步得出

$$\varepsilon' = 0 \rightarrow \varepsilon$$

和

$$d\varepsilon'' = d\varepsilon$$

这样，对一个拥有$(s+1)$个振动自由度的振子来说，振动能分布在间隔 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+d\varepsilon$ 中的可几率当为

$$\frac{1}{(s-1)!}\left\{\int_0^{\frac{\varepsilon}{kT}}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{s-1}\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)\right\}\left\{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right\}$$

$$=\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s}}{s!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

这个结果说明，上面待证的公式要是适用于拥有 $s$ 个振动自由度的振子的话，就一定也适用于拥有$(s+1)$个振动自由度的振子. 而前面即已证实，这个公式适用于$s=1$的场合，从而它也一定适用于 $s=2,3,4\cdots$的场合，等等. 这样，我们应用数学归纳法证明了上面的公式.

根据上面的公式，我们可以为一个拥有 $s$ 个振动自由度的振子给出振动能超过$\varepsilon$ 的可几率如下：

$$\int_{\frac{\varepsilon}{kT}}^{\infty}\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

按照部分积分法，这个积分可展开为

$$\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left[\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}+\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-2}}{(s-2)!}+\cdots+1\right]$$

而在$\frac{\varepsilon}{kT}\gg(s-1)$的场合下，上述积分可简化为

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

这样，在 $N$ 个拥有 $s$ 个振动自由度的振子组成的体系中，振动能不低于$\varepsilon$ 的振子数当为

$$N(\varepsilon)=N\left\{\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right\}$$

在这里，$\varepsilon\gg(s-1)kT$.

三维平动子给出配分函数

$$Q_{\mathrm{Tr}}=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

而单维简谐振子给出配分函数

$$Q_{\mathrm{V}}=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}(1-\mathrm{e}^{-h\nu/kT})^{-1}$$

在经典场合下，$Q_{\mathrm{V}}\rightarrow\frac{kT}{h\nu}$. 在相空间中，子的配分函数可表达为

$$Q=\frac{1}{h^s}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-\varepsilon(\mathrm{q}_1,\cdots,\mathrm{p}_s)/kT}\mathrm{dq}_1\cdots\mathrm{dp}_s$$

式中 $s$ 为子所拥有的运动自由度的数目. 利用最可几分布中的分配原理，我们可以得出一系列分布函数. 而在三维平动子体系的分布函数中，下列函数应用较广：

$$n(\nu) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\nu^2}{2kT}} \nu^2$$

$$n(\nu_x) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m\nu_x^2}{2kT}}$$

$$n(\varepsilon) = 4\sqrt{2}\pi N\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$\omega(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} V\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

对一个拥有 $s$ 个振动自由度的经典振子来说，振动能不低于 $\varepsilon[\gg(s-1)kT]$ 的可几率为

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

## 习　　题

Ⅲ-1　请为三维平动子论证下式：

$$Q_{\mathrm{Tr}} = \sum_{p,q,r} e^{\frac{\beta h^2}{8m}\left(\frac{p^2}{a^2}+\frac{q^2}{b^2}+\frac{r^2}{c^2}\right)}$$

$$= \sum_{p=1}^{\infty} e^{\left(\frac{\beta h^2}{8ma^2}\right)p^2} \sum_{q=1}^{\infty} e^{\left(\frac{\beta h^2}{8mb^2}\right)q^2} \sum_{r=1}^{\infty} e^{\left(\frac{\beta h^2}{8mc^2}\right)r^2}$$

并请明确这里所选取的能量标度零点.

Ⅲ-2　请论证，当 $\alpha \ll 1$ 时，下面的等式才能成立：

$$\sum_{n=1}^{p} e^{-\alpha n} = \int_0^p e^{-\alpha n} dn$$

并请阐明这个结果的原理和意义.

Ⅲ-3　请论证，在物理化学中一般气体在一般条件下当给出

$$\alpha_a^2 = \frac{h^2}{8ma^2 kT} \sim 10^{-16}$$

从而可进一步给出

$$\sum_{p=1}^{\infty} e^{-\alpha_a^2 p^2} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha_a^2 p^2} dp$$

Ⅲ-4　设在 300°K 下有一个立方厘米的 Ne 气，请求算其中每个 Ne 原子的配分函数值. 这个值代表什么？有没有量纲？这个气体的 $\frac{N}{Q}$ 又有多大？

Ⅲ-5　现设在 $T$°K 下有一个气体，组成它的单原子分子的质量为 $m$，请按下列状况分别写出分

子的配分函数：

(1)一立方厘米气体；

(2)一大气压下的一克分子气体；

(3)压力为 $p$ 大气压和分子数为 $N$ 的气体.

Ⅲ-6　请根据平动子的配分函数

$$\widetilde{V}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \text{和} \frac{RT}{P}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

鉴定它们所代表的单原子气体的状况，并请为单原子气体验证下列公式：

$$\widetilde{E}_T - \widetilde{E}_0 = N_o kT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{Tr}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}RT$$

$$\widetilde{H}_T - \widetilde{H}_0 = N_o kT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{Tr}}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}RT$$

式中 $\widetilde{E}_T$，$\widetilde{E}_0$，$\widetilde{H}_T$ 和 $\widetilde{H}_0$ 各代表什么？

Ⅲ-7　单维简谐振子的配分函数可以写成

$$Q = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

和

$$Q_0 = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$$

请明确，这两种写法各相当于怎样的能量标度零点.

Ⅲ-8　在铅和金刚石中，Pb 原子和 C 原子的基本频率各设为 $2\times10^{12}$ 和 $4\times10^{13}$ 秒$^{-1}$，请求算它们的爱因斯坦温度 $\Theta_E = h\nu/k$ 和振动配分函数 $Q_0$ 在 300°K下的数值.

Ⅲ-9　请验证，在爱因斯坦晶体中，每个单维简谐振子的平均振动能为

$$\bar{\varepsilon}_V = \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

并请根据爱因斯坦模型阐明，为什么在温度不够高时晶体的比热曲线会偏离杜隆-珀替定律？为什么说，在温度不够高时晶体中原子的振动自由度没有充分开放？

Ⅲ-10*　爱因斯坦晶体给出比热公式

$$C = 3Nk\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

式中 $x = h\nu/kT = \Theta_E/T$，请验证下式：

$$y = \frac{C}{3Nk} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \left[\frac{\frac{x}{2}}{\sinh\frac{x}{2}}\right]^2$$

并请在方格纸上画出比热曲线 $y$-$x$.［参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，附录五，332 页.］

Ⅲ-11　在德拜晶体的 $3N$ 个单维简谐振子中，基本频率分布在间隔 $\nu \to \nu + d\nu$ 中的振子数为

$$n(\nu)d\nu = 9N\frac{\nu^2}{\nu_D^3}d\nu$$

请根据这个频率分布函数验证下列结果：

(1) $\int_0^{\nu_D} n(\nu)d\nu = 3N$

(2) $E_{\rm V} = \frac{9}{8}Nh\nu_{\rm D} + 9NkT\left(\frac{T^3}{\Theta_{\rm D}^3}\right)\int_0^{x_{\rm D}} \frac{x^3}{e^x - 1}dx$

式中 $x = h\nu/kT$.

Ⅲ-12　请根据德拜立方定律验证公式

$$\int_0^{T'} \frac{\tilde{C}(T)}{T} dT = \frac{1}{3}\tilde{C}(T')$$

式中 $\tilde{C}(T)$为德拜晶体在 $T$°K下的克原子比热，而积分上限 $T' \sim 10$°K.

Ⅲ-13　请验证，德拜晶体在高温场合下也遵守杜隆-珀替定律.

Ⅲ-14　单维平动子的能量函数为 $\varepsilon = \frac{1}{2m}p_x^2$. 根据量子理论，平动子在长度为 $a$ 的单维箱中的能谱为

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2}n^2, n = 1, 2, \cdots$$

请为这个单维平动子在相空间中画出等能面

$$\varepsilon_n(x, p_x) = \frac{h^2}{8ma^2}n^2$$

和

$$\varepsilon_{n+1}(x, p_x) = \frac{h^2}{8ma^2}(n+1)^2$$

并请求算这两个等能面间所包含的相体积，然后阐明所得结果.

Ⅲ-15　请论证，单维简谐振子的运动方程为

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -fx$$

并请验证，下列函数能满足上述运动方程：

$$x(t) = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{f}}\cos 2\pi\nu t$$

$$p_x(t) = -\sqrt{2m\varepsilon}\sin 2\pi\nu t$$

式中

$$\varepsilon = \varepsilon(x, p_x) = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}fx^2$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

最后请论证，在单维简谐振子的相空间中，等能面或相轨道是一个半轴为$\sqrt{\frac{2\varepsilon}{f}}$和 $\sqrt{2m\varepsilon}$的椭圆.

Ⅲ-16　三维平动子的能量函数为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

请验证，在球面极坐标系中，这个函数成为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta \cdot \dot{\varphi}^2)$$

并请根据经典力学中广义动量的定义式

$$p_r = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}$$

$$p_\theta = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}$$

$$p_\varphi = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\sin^2\theta \cdot \dot{\varphi}$$

引出能量函数

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\theta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)$$

现设平动子局限在半径为 $a$ 的圆球内，则请在位置坐标 $r,\theta,\varphi$ 与相应的动量坐标 $p_r,p_\theta,p_\varphi$ 所构成的相空间中表达和求算这个平动子的配分函数.

$\left[\text{答案：}\frac{4\pi}{3}a^3\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$

Ⅲ-17　请为 $\Gamma$-空间详细阐明下式中修正因子 $1/N!$ 的根据和意义：

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{3N}}\int\!\cdots\!\int_{(E\to E+dE)} dx_1\,dy_1\,dz_1\cdots dp_{x_N}\,dp_{y_N}\,dp_{z_N}$$

Ⅲ-18　平面极坐标与笛卡儿坐标的换算公式为

$$x = r\cos\varphi$$

$$y = r\sin\varphi$$

请推引下列公式：

(1) $dx\ dy = r\,dr\,d\varphi$

(2) $dx\ dy\ dp_x dp_y = dr\ d\varphi\ dp_r dp_\varphi$

并请阐述公式(2)所代表的原理和意义. 为什么说相空间是正交坐标构成的概念空间呢?

Ⅲ-19*　保守体系是一个位能函数只取决于位置坐标的质点体系. 对保守体系来说，每个运动自由度可以给出一对正则方程：

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

式中 $H$ 为哈密顿(Hamilton)函数，即以坐标和相应的动量表达出来的能量函数 $H=\varepsilon(q,p)$，则请论证，对任何这样的保守体系来说，相体积和相密度是不变的.［参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，25 页.］

Ⅲ-20　请根据速度分量分布函数

$$n(\nu_x) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-m\nu_x^2/2kT}$$

求算气体分子速度分量绝对值 $|\nu_x|$ 的平均值 $\overline{|\nu_x|}$.

Ⅲ-21*　设有一种原子，它们发射波长为 $\bar{\lambda}$ 的单色光，现在顺着 $x$ 轴的方向观测这种原子的发光光谱，请逐步论证下列各个公式，并请阐明它们的意义：

(1) 考虑多普勒效应，速度分量为 $\nu_x$ 的原子发出的光显得具有波长

$$\lambda = \bar{\lambda}\left(1 + \frac{\nu_x}{c}\right)$$

式中 $c$ 为光速.

(2)根据分布函数 $n(\nu_x)$,可以得出

$$n(\lambda)=n(\hat{\lambda})e^{-mc^2(\lambda-\hat{\lambda})^2/2\hat{\lambda}^2kT}$$

和光强度公式

$$\ln I(\lambda)=\left(-\frac{mc^2}{2\hat{\lambda}^2kT}\right)(\lambda-\hat{\lambda})^2+\ln I(\hat{\lambda})$$

[参阅 Rushbrooke, Statistical Mechanics(1949),78 页;Kuhn, Atomic Physics(1962),385 页.]

Ⅲ-22 请为 300°K和一大气压下的氩、氖、氢和氦气求算下列函数的值:

$$e^{\alpha}=\frac{N}{Q_{Tr}}=\frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$$

Ⅲ-23 请应用部分积分法引出下列积分公式:

$$\int x^{\frac{1}{2}}e^{-x}dx=-x^{\frac{1}{2}}e^{-x}\left[1+\left(\frac{1}{2x}\right)-\left(\frac{1}{2x}\right)^2+\cdots\right]$$

$$\int\frac{x^{s-1}}{(s-1)!}e^{-x}dx=-e^{-x}\left[\frac{x^{s-1}}{(s-1)!}+\frac{x^{s-2}}{(s-2)!}+\cdots+1\right]$$

$$\int_x^{\infty}x^{\frac{1}{2}}e^{-x}dx=x^{\frac{1}{2}}e^{-x}\left[1+\left(\frac{1}{2x}\right)-\left(\frac{1}{2x}\right)^2+\cdots\right]$$

$$\int_x^{\infty}\frac{x^{s-1}}{(s-1)!}e^{-x}dx=e^{-x}\left[\frac{x^{s-1}}{(s-1)!}+\frac{x^{s-2}}{(s-2)!}+\cdots+1\right]$$

Ⅲ-24 在海平面上的大气的组成,以体积百分数计为 $N_2$78%,$O_2$21%和 $H_2$0.01%.假设大气柱在整个高度内的平均温度为-53℃,请求算这三种气体在海拔 10,60 和 500 公里处的分压力.

Ⅲ-25 请论证,在经典场合下,爱因斯坦晶体中每个原子的振动能 $\varepsilon_v\geqslant\varepsilon$ 的可几率当为

$$\varepsilon^{-\varepsilon/kT}\left[1+\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2\right]$$

Ⅲ-26 请验证,在温度 $T$°K下,单维经典简谐振子的位置坐标 $x$ 的平均绝对值 $\overline{|x|}$ 和均方根 $\sqrt{\overline{x^2}}$ 各为 $\sqrt{2kT/\pi f}$ 和 $\sqrt{kT/f}$.

# 第四章　分子的配分函数

在本章中，我们首先要分析双原子分子的运动情况，然后引出它的配分函数. 双原子分子的配分函数可以按照平动、转动和振动等运动形式析成一系列因子. 在这个基础上，我们也将分析多原子分子的运动自由度，并引出它的配分函数. 在分子的配分函数中，第三章中得出的三维平动子和单维简谐振子的配分函数将是不可缺少的因子. 因此，我们在这里只须要补充一下转子的配分函数就可以了.

最后，我们将利用分子的配分函数，按照最可几分布中的分配原理给出一系列有意义的分布函数.

在引出分子的配分函数以及有关的分布函数时，我们充分利用了以配分函数的析因子性质为基础的原理.

## §9　双原子分子的运动和配分函数

双原子分子是统计理论的一个重要研究对象. 我们将在这里从分析双原子分子的运动开始，逐步交待配分函数的求算方法和结果，并通过双原子分子气体比热的讨论来应用和检验所得的配分函数.

### 9-1　双原子分子运动的分析

在气体中，每个双原子分子都在进行着平动和转动. 在一般温度范围内，当气体吸收了热能和温度有所上升时，分子的平动和转动也会相应地加剧. 因此，气体分子的平动和转动等运动称为热运动，而热运动是物质储存热能的运动形式.

在分子中电子也在进行着运动. 对一般分子来说，电子运动的基态和第一激发态间差距要比 $kT$ 大得多，从而电子运动一般并不是一种热运动形式. 但分子是依靠价电子的运动形成，并取得确定的立体构型的. 对一个双原子分子来说，一对价电子的活动使分子的位能按图 9-1 中的能量曲线随核间距离递变. 当气体的温度不太高时，各个分子的核间距离 $r$ 对平衡距离 $r_e$ 的偏离，并不显著. 在这个情况下，分子的能量曲线 $E(r)$ 接近于简谐振子的位能抛物线

$$\mathscr{V} = \frac{1}{2}f(r - r_e)^2$$

约如图 9-1 中所示. 因此，从实际效果来看，双原子分子中的价电子云宛如一个把两个原子连在一起的弹簧，这个弹簧的弹力常数 $f$ 是很大的. 这样，分子中的

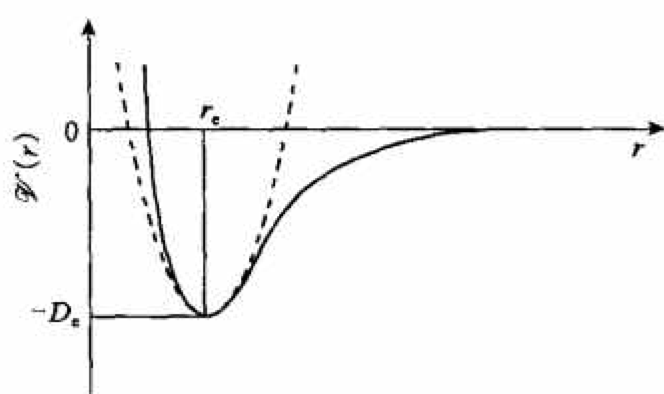



图 9-1　双原子分子的能量曲线(实线)和简谐振子的位能抛物线(虚线)

两个原子就会不断地进行振动,它们之间的距离 $r$ 就会围绕平衡距离 $r_e$ 周期地递变. 最后,我们可以得出一个结论:气体分子应该有三种热运动形式,即平动、转动和振动.

为了进一步分析一个双原子分子的运动情况,我们需要掌握它的动能函数和位能函数.

在笛卡儿坐标系中,双原子分子的动能函数可以写成

$$\mathscr{T}=\frac{1}{2}m_A(\dot{x}_A^2+\dot{y}_A^2+\dot{z}_A^2)+\frac{1}{2}m_B(\dot{x}_B^2+\dot{y}_B^2+\dot{z}_B^2)$$

式中 $m_A$ 和 $m_B$ 各为原子 A 和 B 的质量,而 $x_A, y_A, z_A$ 和 $x_B, y_B, z_B$ 各为它们的笛卡儿坐标.

为了把分子整体的运动突出出来,我们可以像在图 9-2 中示出的那样,用分子重心的笛卡儿坐标 $x, y, z$ 和分子键轴 A-B 的端点 B 的球面极坐标 $r, \theta, \varphi$ 来表达分子的动能函数. 从图 9-2 中可见,分子的坐标 $x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B$ 与 $x, y, z, r, \theta, \varphi$ 之间存在着下列关系:

$$m_A x_A + m_B x_B = (m_A + m_B)x$$
$$m_A y_A + m_B y_B = (m_A + m_B)y$$
$$m_A z_A + m_B z_B = (m_A + m_B)z$$
$$x_B - x_A = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y_B - y_A = r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z_B - z_A = r\cos\theta$$

整理后,可以得出

$$x_A = x - \frac{m_B}{m_A + m_B} r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y_A = y - \frac{m_B}{m_A + m_B} r\sin\theta\sin\varphi$$

$$z_A = z - \frac{m_B}{m_A + m_B} r\cos\theta$$

$$x_B = x + \frac{m_A}{m_A + m_B} r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y_B = y + \frac{m_A}{m_A + m_B} r\sin\theta\sin\varphi$$

$$z_B = z + \frac{m_A}{m_A + m_B} r\cos\theta$$

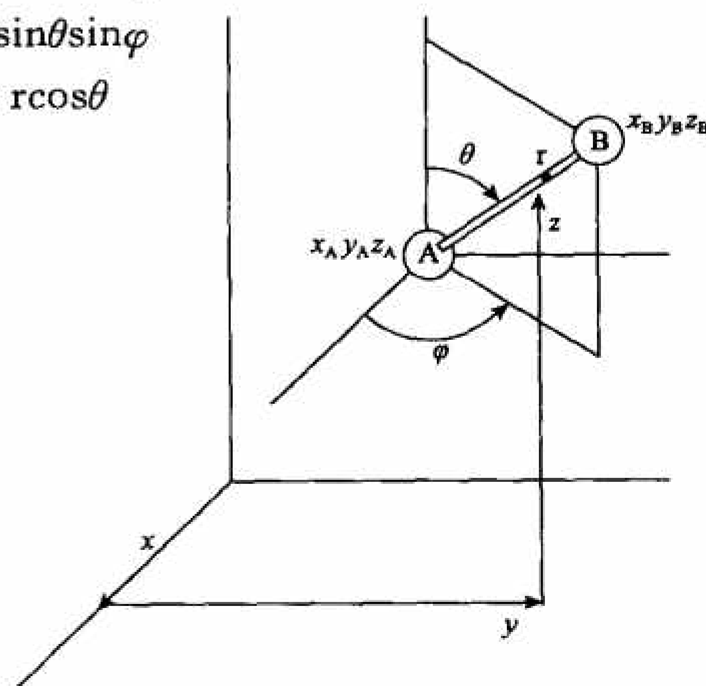



图 9-2　双原子分子的坐标 $x, y, z$ 和 $r, \theta, \varphi$

这样，双原子分子动能函数可以写成

$$\mathscr{T}=\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)+\frac{1}{2}\mu(\dot{\mathrm{r}}^2+\mathrm{r}^2\dot{\theta}^2+\mathrm{r}^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2)$$

式中 $m$ 为分子的质量，即 $m=m_A+m_B$，而 $\mu$ 称为简化质量，双原子分子的简化质量定义为

$$\mu=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}$$

双原子分子的位能函数为

$$\mathscr{V}=\frac{1}{2}f(r-r_e)^2$$

与动能函数结合在一起，可以得出分子的能量函数

$$\varepsilon=\mathscr{T}+\mathscr{V}=\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)$$
$$+\frac{1}{2}\mu(\dot{\mathrm{r}}^2+\mathrm{r}^2\dot{\theta}^2+\mathrm{r}^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2)+\frac{1}{2}f(r-r_e)^2$$

现在定义新坐标 $\xi=r-r_e$，取代距离 $r$ 和坐标 r，则可得出

$$\mathrm{r}=r=\xi+r_e$$
$$\dot{\mathrm{r}}=\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}=\dot{\xi}$$

将这两式代入能量函数中后得出

$$\varepsilon=\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)+\frac{1}{2}\mu(\xi+r_e)^2(\dot{\theta}^2+\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2)$$
$$+(\frac{1}{2}\mu\dot{\xi}^2+\frac{1}{2}f\xi^2)$$

现在考虑分子的弹力常数 $f$ 很大，坐标 $\xi$ 的值比起 $r_e$ 值来始终是很小的，从而可以略而不计，我们就可得出

$$\varepsilon=\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)+\frac{1}{2}\mu r_e^2(\dot{\theta}^2+\sin\theta^2\cdot\dot{\varphi}^2)$$
$$+(\frac{1}{2}\mu\dot{\xi}^2+\frac{1}{2}f\xi^2)$$

由此可见，双原子分子的能量函数可以分解为三个独立的组成部分. 第一项代表一个质量为 $m$ 和坐标为 $x,y,z$ 的三维平动子. 第二项代表一个转动惯量为 $I=\mu r_e^2$ 的直线转子，它的转轴当通过重心，并与直线 AB 垂直. 而第三项代表一个质量为 $\mu$ 和弹力常数为 $f$ 的单维简谐振子.

在经典力学中，与坐标 $x,y,z$ 和 $\xi,\theta,\varphi$ 相对应的动量定义为

$$\mathrm{p}_x=\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial\dot{x}}=m\dot{x}$$

$$p_y = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{y}} = m\dot{y}$$

$$p_z = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{z}} = m\dot{z}$$

$$p_\xi = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{\xi}} = \mu\dot{\xi}$$

$$p_\theta = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{\theta}} = \mu r_e^2\dot{\theta}$$

$$p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r_e^2 \sin^2\theta \cdot \dot{\varphi}$$

我们可以通过这六个动量将双原子分子的能量函数表出如下：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) + \left(\frac{1}{2\mu}p_\xi^2 + \frac{1}{2}f\xi^2\right)$$

$$= \varepsilon_{Tr} + \varepsilon_R + \varepsilon_V$$

其中平动能函数为

$$\varepsilon_{Tr} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

转动能函数为

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

振动能函数为

$$\varepsilon_V = \frac{1}{2\mu}p_\xi^2 + \frac{1}{2}f\xi^2$$

根据量子理论，我们可以给出分子的振动、转动和平动能谱公式. 三维平动子和单维简谐振子的公式已分别在第一章的 § 1 和 § 2 中给出. 直线转子的能谱公式为

$$\varepsilon_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$

$$J = 0, 1, 2, \cdots$$

转动能级的简并度则为

$$\omega_R(J) = 2J + 1$$

因此，一个气体分子的平动、转动和振动能的总和当为

$$\varepsilon = \varepsilon_{Tr}(p, q, r) + \varepsilon_R(J) + \varepsilon_V(v)$$

$$= \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}(p^2 + q^2 + r^2) + \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_e^2}J(J+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right)\left[\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}\right]$$

$$p, q, r = 1, 2, 3, \cdots$$

$$J = 0, 1, 2, \cdots$$

$$v = 0, 1, 2, \cdots$$

这个能量代表双原子分子的一个能级，而这个能级的简并度为

$$\omega = \omega_{Tr}\omega_R\omega_V$$

式中 $\omega_{Tr}$，$\omega_R$ 和 $\omega_V$ 各为其中平动、转动和振动能级的简并度. 上面给出双原子分子的能级时，我们把量子数 $p=q=r=1$，$J=0$ 和 $v=0$ 的基态的能值定为 $\left[\dfrac{3h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}+\dfrac{1}{2}h\nu\right]$.

严格而论，一个双原子分子的实际运动情况要比上面考虑的来得复杂. 作为一个转子，分子有非刚性问题，作为一个振子，又有非谐性问题，而且在实际的分子中，转动和振动也不是分子的运动中完全独立的两个组成部分. 在这里，我们不拟考虑分子运动中的这些复杂因素，有要求的可以参阅有关的文献. 双原子分子的光谱可以给出它们的转动能级和振动能级等数据.

## 9-2　配分函数的析因子性质

双原子分子在气体中进行着三种独立的性质不同的运动. 对这样的分子来说，配分函数可以按下式得出：

$$\begin{aligned} Q &= \sum \omega e^{-\varepsilon/kT} = \sum_{\left\{\begin{smallmatrix} p,q,r \\ J \\ V \end{smallmatrix}\right\}} \omega_{Tr}\omega_R\omega_V e^{-(\varepsilon_{Tr}+\varepsilon_R+\varepsilon_V)/kT} \\ &= \left[\sum_{p,q,r}\omega_{Tr}e^{-\varepsilon_{Tr}/kT}\right]\left[\sum_J \omega_R e^{-\varepsilon_R/kT}\right]\left[\sum_V \omega_V e^{-\varepsilon_V/kT}\right] \\ &= Q_{Tr}Q_RQ_V \end{aligned}$$

式中 $Q_{Tr}$，$Q_R$ 和 $Q_V$ 各为三维平动子、直线转子和单维简谐振子的配分函数.

双原子分子的能量 $\varepsilon$ 可以分解为 $\varepsilon_{Tr}$，$\varepsilon_R$ 和 $\varepsilon_V$ 等三个独立的部分，而从上面的结果可见，分子的配分函数 $Q$ 则可析出相应的因子 $Q_{Tr}$，$Q_R$ 和 $Q_V$，即

$$Q = Q_{Tr}Q_RQ_V$$

因此，我们可以从三维平动子、直线转子和单维简谐振子的配分函数中，累乘出双原子分子的配分函数. 这就是配分函数的析因子性质. 对能量可以分解为若干个独立的组成部分的子来说，配分函数都具备这样的析因子性质.

三维平动子和单维简谐振子的配分函数已在本章的 §6 中给出，下面将集中探讨双原子分子的转动配分函数.

## 9-3　双原子分子的转动配分函数

根据经典力学，直线转子的能量函数为

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

我们可在相空间中求算直线转子的配分函数如下：

$$Q_R = \frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^3}{\sin^2\theta}\right)/2IkT}\,dp_\theta\,dp_\varphi\,d\theta\,d\varphi.$$

$$= \frac{1}{h^2}\left[\int_0^{2\pi}d\varphi\right]\left[\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_\theta^2/2IkT}\,dp_\theta\right]\left[\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_\varphi^2/2I(\sin^2\theta)kT}\,dp_\varphi d\theta\right]$$

$$= \frac{1}{h^2}[2\pi][\sqrt{2\pi IkT}]\left[\int_0^{\pi}\sqrt{2\pi IkT}\cdot\sin\theta d\theta\right] = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

在相空间中求算直线转子的配分函数时，必须考虑双原子分子或直线分子中有没有对称性. 同核双原子分子具有二重旋转轴，它们与分子的轴垂直，并通过分子的重心. 若按一个这样的二重旋转轴旋转 $\pi$ 时，分子一定可以复原. 对这样的分子来说，相空间中在 $\theta,\varphi,p_\theta$ 和 $p_\varphi$ 处的一个相点或相胞所代表的转动状态，与 $\pi-\theta,\pi+\varphi,p_\theta$ 和 $p_\varphi$ 处所代表的，实际上是同一个转动状态. 这个情况示意于图 9-3 中. 因此，对同核双原子分子或具有与分子轴垂直的二重旋转轴的直线分子来说，在相空间中求算转动配分函数时，$\theta$ 坐标的积分只需在 $\theta=0\to\frac{\pi}{2}$ 的区间内求积. 但我们一般利用一个称为分子对称数的因子 $\sigma$ 来照顾这种情况，从而给出

$$Q_R = \frac{1}{\sigma h^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)/2IkT}\,dp_\theta\,dp_\varphi\,d\theta\,d\varphi = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

对同核双原子分子来说，对称数 $\sigma=2$，而异核双原子分子的对称数 $\sigma=1$. 对多原子直线分子来说，对称分子的对称数 $\sigma=2$，而不对称分子的对称数 $\sigma=1$.

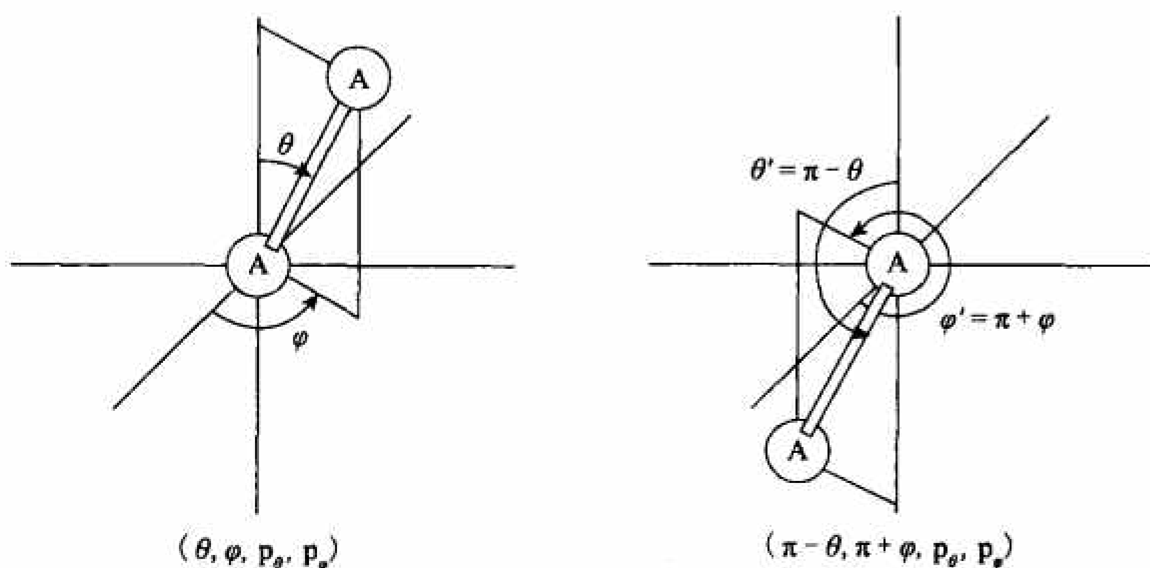



图 9-3　代表同核双原子分子某一转动状态的两个相点：$(\theta,\varphi,p_\theta,p_\varphi)$ 和 $(\pi-\theta,\pi+\varphi,p_\theta,p_\varphi)$

上面的转动配分函数是按照经典能量函数在相空间中得出的. 这样的函数适用于转动能谱的量子化并不显著或 $\frac{h^2}{8\pi^2 I}\ll kT$ 的场合下. 除非在很低温度下，这个条件是很容易满足的.

这里，我们也要交待一下从直线转子的能级公式来求算转动配分函数的情况

和结果. 根据转动能级和简并度公式，我们可以给出双原子分子的转动配分函数如下：

$$Q_{\mathrm{R}} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\mathrm{e}^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$
$$= 1 + 3\mathrm{e}^{-2\Theta_{\mathrm{R}}/T} + 5\mathrm{e}^{-6\Theta_{\mathrm{R}}/T} + 7\mathrm{e}^{-12\Theta_{\mathrm{R}}/T} + \cdots$$

式中 $\Theta_{\mathrm{R}}$ 称为分子的转动特征温度，即

$$\Theta_{\mathrm{R}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

分子的转动配分函数是 $\left(\frac{\Theta_{\mathrm{R}}}{T}\right)$ 的函数. 上式的求和并不简单，在此只拟介绍一些有关的情况. 在温度不太低或 $T \gg \Theta_{\mathrm{R}}$ 时，可在前式中令

$$J(J+1) = x$$

然后得出

$$\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\mathrm{e}^{-J(J+1)\Theta_{\mathrm{R}}/T} = \int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-x\Theta_{\mathrm{R}}/T}\mathrm{d}x$$
$$= -\frac{T}{\Theta_{\mathrm{R}}}\left[\mathrm{e}^{-x\Theta_{\mathrm{R}}/T}\right]_0^{\infty} = \frac{T}{\Theta_{\mathrm{R}}} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

这个结果与前面利用经典转动能函数在相空间中所得者完全一致. 在这个公式中，能量标度的零点放在转动基态上. 此外，我们也可以利用数值计算法求算在很低温度下也能适用的转动配分函数. 以后再要回来利用这样得出的转动配分函数求算双原子分子在很低温度下的比热曲线.

上面从能级公式求算双原子分子的转动配分函数时，我们没有区别同核和异核双原子分子两种情况. 实际上，上面引用的公式和结果只能适用于异核双原子分子. 对同核双原子分子来说，还需要一番考究. 下面我们将交待一些有关的情况和结论.

我们知道，描述两个电子的运动的全波函数 $\Psi(1,2)$ 是反对称函数. 这样的函数当具备下列性质：

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

式中 1 和 2 代表两个电子的坐标. 对一个同核双原子分子来说，描述两个相同的核 a 和 b 的运动的全波函数或核波函数

$$\Psi(\mathrm{a},\mathrm{b}) = \psi_{\mathrm{E}}(\mathrm{a},\mathrm{b})\psi_{\mathrm{R}}(\mathrm{a},\mathrm{b})\psi_{\mathrm{V}}(\mathrm{a},\mathrm{b})\psi_{\mathrm{N}}(\mathrm{a},\mathrm{b})$$

也必须是对称的或反对称的函数，其中 $\psi_{\mathrm{E}}$，$\psi_{\mathrm{R}}$，$\psi_{\mathrm{V}}$ 和 $\psi_{\mathrm{N}}$ 分别描述分子的电子运动、转动、振动和核自旋运动. 应该指出，当核的质量数为奇数时，核波函数必须是反对称的，而当核的质量数为偶数时，核波函数就必须是对称的，即

$$\Psi(\mathrm{a},\mathrm{b}) = +\Psi(\mathrm{b},\mathrm{a})$$

必须指出，这些讲究并不涉及异核双原子分子.

在核波函数中，振动波函数 $\psi_V(a,b)$ 总是对称的. 转动波函数 $\psi_R(a,b)$ 的对称性当视转动状态的量子数的奇偶而异. 当转动量子数为偶数，即 $J=0,2,4,\cdots$ 时，转动波函数当为对称函数，否则，即 $J=1,3,5,\cdots$ 时，是反对称函数. 这样，当核的质量数为奇数时以及电子运动波函数是对称的话，对称的函数 $\psi_N$ 代表的核自旋状态只能与量子数 $J=1,3,5,\cdots$ 的转动状态相结合，而反对称的核自旋状态只与 $J=0,2,4,\cdots$ 的转动状态相结合. 在核的质量数为偶数的场合下，对称的和反对称的核自旋状态则分别与量子数为偶数和奇数的转动状态相结合. 下面我们将按上述原理给出同核双原子分子 $H_2$ 和 $D_2$ 的配分函数.

同核双原子分子 $H_2$ 的核波函数应该是反对称的函数，而 $H_2$ 的电子运动波函数 $\psi_E(a,b)$ 是对称的函数. 在 $H_2$ 分子中，每个 H 核的核自旋为 $I=1/2$，它有 $\mathscr{g}_H=2I+1=2$个核自旋状态. 而 $H_2$ 分子的核自旋共有 $\mathscr{g}_H^2=4$ 个状态，它们的核自旋波函数各为

$$\begin{cases}\sigma_{+\frac{1}{2}}(a)\sigma_{+\frac{1}{2}}(b)\\ \sigma_{-\frac{1}{2}}(a)\sigma_{-\frac{1}{2}}(b)\\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{+\frac{1}{2}}(a)\sigma_{-\frac{1}{2}}(b)+\sigma_{+\frac{1}{2}}(b)\sigma_{-\frac{1}{2}}(a)]\end{cases}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{+\frac{1}{2}}(a)\sigma_{-\frac{1}{2}}(b)-\sigma_{+\frac{1}{2}}(b)\sigma_{-\frac{1}{2}}(a)]$$

其中对称的核自旋函数有$\frac{1}{2}\mathscr{g}_H(\mathscr{g}_H+1)=3$ 个，而反对称的有$\frac{1}{2}\mathscr{g}_H(\mathscr{g}_H-1)=1$ 个. 对称的核自旋函数相当于核自旋平行的状态，而反对称的则相当于反平行的状态. 在核自旋平行的状态中的 $H_2$ 分子称为正-氢或 $o$-$H_2$ 分子，而在反平行状态中者为仲-氢或 $p$-$H_2$ 分子. 按照前面的原理，正-氢分子的转动状态只能是量子数 $J=1,3,5,\cdots$ 的状态，从而它的转动能谱为

$$\varepsilon_R=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$
$$J=1,3,5,\cdots$$

而仲-氢分子的转动能谱则为

$$\varepsilon_R=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$
$$J=0,2,4,\cdots$$

在核自旋状态并不冻结的条件下，我们可以给出，氢分子配分函数中的转动和核自旋因子为

$$(Q_{R,N})_{H_2} = \frac{1}{2}g_H(g_H - 1)\sum_{J=0,2,4,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$
$$+ \frac{1}{2}g_H(g_H + 1)\sum_{J=1,3,5,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$
$$= 1 \times \sum_{J=0,2,4,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$
$$+ 3 \times \sum_{J=1,3,5,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

而在温度不太低或 $T \gg \Theta_R$ 的条件下，可以得出

$$\sum_{J=0,2,4,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT} = \sum_{J=1,3,5,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$
$$= \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} = (Q_R)_{H_2}$$

式中$(Q_R)_{H_2}$为 $H_2$ 分子在经典场合下给出的转动配分函数. 这样，我们可将上述因子演化为

$$(Q_{R,N})_{H_2} = \frac{1}{2}g_H(g_H - 1)\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} + \frac{1}{2}g_H(g_H + 1)\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}$$
$$= g_H^2 \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} = 4 \times \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} = (Q_N)_{H_2}(Q_R)_{H_2}$$

式中

$$(Q_N)_{H_2} = (\omega_N)_{H_2} = g_H^2 = 4$$

为 $H_2$ 分子的核自旋配分函数.

同核双原子分子 $D_2$ 的核波函数应该是对称的函数. 在 $D_2$ 分子中，每个 D 核的核自旋为 $I=1$，它有 $g_D = 2I+1 = 3$ 个核自旋状态. 而 $D_2$ 分子的核自旋共有 $g_D^2 = 9$个状态，它们的核自旋波函数各为

$$\begin{cases} \sigma_{+1}(a)\sigma_{+1}(b) \\ \sigma_0(a)\sigma_0(b) \\ \sigma_{-1}(a)\sigma_{-1}(b) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{+1}(a)\sigma_0(b) + \sigma_{+1}(b)\sigma_0(a)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_0(a)\sigma_{-1}(b) + \sigma_0(b)\sigma_{-1}(a)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{-1}(a)\sigma_{+1}(b) + \sigma_{-1}(b)\sigma_{+1}(a)] \end{cases}$$

$$\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{+1}(a)\sigma_0(b)-\sigma_{+1}(b)\sigma_0(a)]\\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_0(a)\sigma_{-1}(b)-\sigma_0(b)\sigma_{-1}(a)]\\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{-1}(a)\sigma_{+1}(b)-\sigma_{-1}(b)\sigma_{+1}(a)]\end{cases}$$

其中对称的核自旋函数有$\frac{1}{2}\mathscr{I}_D(\mathscr{I}_D+1)=6$ 个，而反对称的有$\frac{1}{2}\mathscr{I}_D(\mathscr{I}_D-1)=3$ 个.处在前面六个核自旋状态中的 $D_2$ 分子称为正-氘或 $o$-$D_2$ 分子，而在后面三个状态中者称为仲-氘或 $p$-$D_2$ 分子.按照前面的原理，正-氘分子只能存在于量子数 $J=0,2,4,\cdots$ 的转动状态中，而仲-氘分子的转动能谱则为

$$\varepsilon_R=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$

$$J=1,3,5,\cdots$$

在核自旋状态并不冻结的条件下，我们可以给出，氘分子配分函数中的转动和核自旋因子为

$$\begin{aligned}(Q_{R,N})_{D_2}&=\frac{1}{2}\mathscr{I}_D(\mathscr{I}_D+1)\sum_{J=0,2,4,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}\\&\quad+\frac{1}{2}\mathscr{I}_D(\mathscr{I}_D-1)\sum_{J=1,3,5,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}\\&=6\times\sum_{J=0,2,4,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}\\&\quad+3\times\sum_{J=1,3,5,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}\end{aligned}$$

而在温度不太低或 $T\gg\Theta_R$ 的条件下，这个配分函数可以演化为

$$\begin{aligned}(Q_{R,N})_{D_2}&=\frac{1}{2}\mathscr{I}_D(\mathscr{I}_D+1)\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}+\frac{1}{2}\mathscr{I}_D(\mathscr{I}_D-1)\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}\\&=\mathscr{I}_D^2\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}=9\times\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}=(Q_N)_{D_2}(Q_R)_{D_2}\end{aligned}$$

这里，我们也可以顺便为异核双原子分子 HD 写出它的转动和核自旋配分函数：

$$Q_R=\sum_{J=0,1,2,\cdots}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

$$Q_N=(\omega_N)_{HD}=\mathscr{I}_H\mathscr{I}_D=6$$

## 9-4 双原子气体的比热

现在我们要通过气体的比热问题来检验前面得出的双原子分子的配分函数.

现设组成气体的分子的配分函数为 $Q$,则气体分子热运动的能量可按下式给出：

$$E = NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

而气体的定容比热为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

在量子效应或能谱量子化并不显著的条件下,即在经典场合下,一般双原子分子的配分函数为

$$Q = Q_{Tr}Q_R Q_V = \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right]\left[\frac{kT}{\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}}\right]$$

由 $N$ 个这样的双原子分子组成的气体当拥有热能

$$\begin{aligned} E &= NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = NkT^2\left[\frac{\partial \ln Q_{Tr}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_R}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_V}{\partial T}\right] \\ &= NkT^2\left[\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{1}{T}\right] = NkT\left[\frac{3}{2} + 1 + 1\right] \\ &= \frac{7}{2}NkT \end{aligned}$$

这个气体的比热当为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{7}{2}Nk$$

大家对于这个经典场合的结果,一定是很熟悉的.

在温度够高和量子效应不显著的经典场合中,体系按照组成它的子的每个运动度分配能量$\frac{1}{2}NkT$ 和比热$\frac{1}{2}Nk$. 在这里,子的运动度数等于它经典能量函数中坐标 q 和动量 p 的平方项数. 这个规律在物理化学中称为能量均分定律. 上面关于双原子分子气体的热能和比热的求算结果例证了能量均分定律.

以上讨论的都是经典极限场合. 现在要来谈谈量子场合和经典场合相互过渡的情况以及在量子场合下双原子分子气体的比热问题.

气体分子平动能级的间隔很小,一般不必考虑平动的量子场合. 对双原子分子的转动和振动来说,量子场合和经典场合相互过渡的分界取决于分子转动特征温度 $\Theta_R$ 和振动特征温度 $\Theta_V$：

$$\Theta_R = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

$$\Theta_V = \frac{h\nu}{k} = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

表 9-1 给出若干双原子分子的特征温度. 从表 9-1 中可见,振动特征温度都要比转动特征温度高得多,而一般实验温度又要比转动特征温度高得多,但比振动特征温度却要低得多.

**表 9-1　双原子分子的特征温度**

| 双原子分子 | $\Theta_R$ | $\Theta_V$ |
|---|---|---|
| $H_2$ | 85.4 | 6100 |
| $N_2$ | 2.86 | 3340 |
| $O_2$ | 2.07 | 2230 |
| CO | 2.77 | 3070 |
| NO | 2.42 | 2690 |
| HCl | 15.2 | 4140 |
| HBr | 12.1 | 3700 |
| HI | 9.0 | 3200 |

现在我们要讨论一下双原子分子气体在量子场合下的比热问题.

在量子场合下,异核双原子分子的转动配分函数为

$$Q_R = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

这个函数需要应用数值法求算. 从所得结果中,我们可以进一步给出分子的转动对气体的比热作出的贡献,即气体的转动比热. 图 9-4 示出气体的转动比热随$\frac{T}{\Theta_R}$值递变的情况. 异核双原子分子气体 HD 在低温范围给出的比热数据已对上面的理论结果有所印证[①].

在量子场合下,简谐振子体系的比热曲线可见图 6-2,而一般双原子分子气体的比热曲线约如图 9-5 中所示. 在通常的温度范围内,双原子分子气体的比热要比 $2.5Nk$ 大些,但比之经典值 $3.5Nk$,又有所不足. 这个情况是不难说明的.

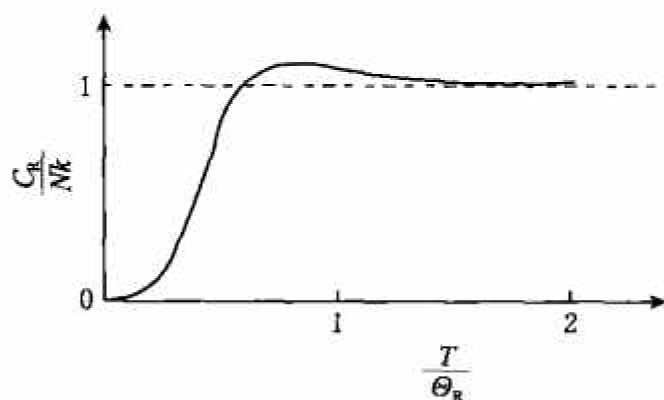



图 9-4　异核双原子分子气体的转动比热曲线示意图

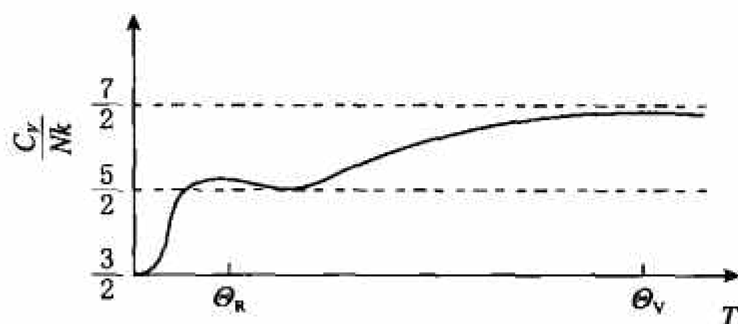



图 9-5　双原子分子气体的比热曲线示意图

① Clausius and Bartholome, *Z. Elektrochem.*, **40**, 524 (1934).

对有些双原子分子来说，分子的电子运动状态也可在气体升温的过程中有所激发. 例如，对 NO 分子来说，电子运动基态和第一激发态的能量差额只有 0.015 电子伏特，而在通常的温度下，这样的差额显然不是高不可攀的，从而分子的电子运动也会对气体的比热有所贡献. 因此，在给出 NO 分子的配分函数时，我们还应该考虑电子运动因子：

$$(Q_E)_{NO} = \omega_1 + \omega_2 e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT}$$

式中 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 各为电子基态和第一激发态的能值，$\omega_1$ 和 $\omega_2$ 各为这两个电子状态的简并度. 对一般双原子分子来说，配分函数中的电子运动因子还原为

$$Q_E = \omega_1$$

在这样的场合下，分子的电子运动很难在一般升温过程中受到激发，从而对气体的比热当并无贡献.

以上的讨论可以阐明异核双原子分子气体在量子场合下的比热问题. 这里，还拟对 $H_2$ 气在量子场合下的比热问题有所澄清. 图 9-6 示出 $H_2$ 气的五个转动比热曲线，其中曲线 1 是实验曲线，而其余四个都是按照一定的转动配分函数公式推算出来的理论曲线. 得出理论曲线 2,3,4 和 5 所依据的转动配分函数公式各为

$$(Q_R)_2 = \sum_{J=0,1,2,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

$$(Q_{R,N})_3 = \sum_{J=0,2,4,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT} + 3\sum_{J=1,3,5,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

$$(Q_{R,N})_4 = \sum_{J=0,2,4,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

$$(Q_{R,N})_5 = 3\sum_{J=1,3,5,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

经过推敲后，我们当可不难体会这四个转动配分函数公式所依据的 $H_2$ 分子模型. 函数 $(Q_R)_2$ 给出的是异核双原子分子的转动配分函数. 函数 $(Q_{R,N})_3$ 是 $H_2$ 分子在核自旋状态并不冻结的条件下所给出的转动和核自旋配分函数[1]. 函数 $(Q_{R,N})_4$ 和 $(Q_{R,N})_5$ 分别给出仲-氢和正-氢分子的转动-核自旋配分函数. 从图中可见，这四个公式给出的理论曲线都与实验曲线不相符合. 我们不难给出，在通常温度下，$H_2$ 气中正-氢和仲-氢分子数的平衡比为3∶1，而在极

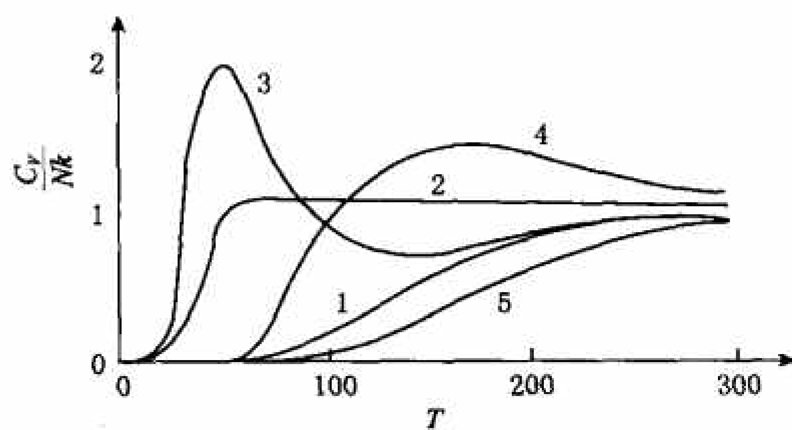



图 9-6　氢气的转动比热曲线示意图

[1] Hund, *Z. Physik*, **42**, 93 (1927).

低温度下，这个平衡比当趋于 0∶1. 如果设想 $H_2$ 气中的正-氢和仲-氢分子数冻结在高温平衡比值上，我们可以给出气体的克分子转动比热如下：

$$\widetilde{C}_R = \frac{3}{4}(\widetilde{C}_R)_{o-H_2} + \frac{1}{4}(\widetilde{C}_R)_{p-H_2}$$

式中$(\widetilde{C}_R)_{o-H_2}$和$(\widetilde{C}_R)_{p-H_2}$各为正-氢和仲-氢的克分子转动比热，它们可分别从配分函数$(Q_{R,N})_5$ 和$(Q_{R,N})_4$ 中得出. 这样得出的转动比热曲线可与实验曲线一致①. 因此，分析结果指出，在给出图 9-6 中的实验曲线 1 时，$H_2$ 分子的核自旋状态当受到冻结，从而 $H_2$ 气中正-氢和仲-氢分子数实际上一直被冻结在高温平衡比值上. 这个结论将在第八章的 § 23 中进一步有所明确. 最后，我们应该指出，图中的四个理论曲线在高温区间中都将与实验曲线吻合.

# § 10 多原子分子的运动和配分函数

在前面处理双原子分子所得结果的基础上，我们要在这里分析和交待多原子分子的运动自由度和配分函数问题.

### 10-1 多原子分子的运动自由度和配分函数

在本章的 § 9 中，我们分析了双原子分子的运动情况. 我们首先确定，双原子分子的运动有平动、转动和振动等三种形式. 最后根据双原子分子的能量函数得出，一个双原子分子的运动可以分解为三个平动自由度，两个转动自由度和一个振动自由度，而总共是(2×3)个运动自由度.

多原子分子的运动一般也有平动、转动和振动等三种形式. 一个由 $n$ 个原子结合而成的多原子分子总共拥有$(n\times3)$或 $3n$ 个运动自由度. 根据经典力学原理，我们也可以通过 $3n$ 个坐标把一个 $n$ 原子分子的能量函数表达出来. 经过坐标的换算，一个非直线型多原子分子的能量函数最后可以纳入下列形式：

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \left(\frac{1}{2I_A}p_A^2 + \frac{1}{2I_B}p_B^2 + \frac{1}{2I_C}p_C^2\right) + \sum_{i=1}^{3n-6}\left(\frac{1}{2\mu_i}p_{\xi_i}^2 + \frac{1}{2}f_i\xi_i^2\right)$$

这个结果指出，一个非直线型 $n$ 原子分子的运动系由一个三维平动子、一个具有三个自由度的刚性转子和$(3n-6)$个单维简谐振子组成. 三维平动子的质量 $m$ 是分子的质量，而它的坐标 $x$，$y$ 和 $z$ 是分子重心的笛卡儿坐标. 刚性转子的三个转轴是三个互相垂直和通过分子重心的主轴，而转子的转动惯量组元 $I_A$，$I_B$ 和 $I_C$ 是分

① Dennison, *Proc. Roy. Soc.*, **A115**, 483 (1927).

子按照这三个主轴给出的转动惯量.$(3n-6)$个单维简谐振子代表的$(3n-6)$个振动自由度相当于分子的$(3n-6)$个简正振动方式,而$(3n-6)$个坐标$\xi_1,\xi_2,\cdots$和$\xi_{3n-6}$称为分子的简正坐标,它们取决于分子内部的原子坐标等,而各个简谐振子的简化质量$\mu_i$、弹力常数$f_i$以及基本频率$\nu_i$等则决定于分子内各个原子的质量和原子间的价键力等.

对一个直线型的$n$原子分子来说,能量函数总可纳入下列形式:

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(\mathrm{p}_x^2+\mathrm{p}_y^2+\mathrm{p}_z^2)+\frac{1}{2I}\left(\mathrm{p}_\theta^2+\frac{\mathrm{p}_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)+\sum_{i=1}^{3n-5}\left(\frac{1}{2\mu_i}\mathrm{p}_{\xi_i}^2+\frac{1}{2}f_i\xi_i^2\right)$$

与双原子分子一样,直线型多原子分子也只有两个转动自由度.这一点当可不言而喻.因此,直线型$n$原子分子当有$(3n-5)$个振动自由度.

根据上面分析运动自由度的结果,我们现在可以交待一下多原子分子的配分函数公式.

根据配分函数的析因子性质,多原子分子的配分函数也可以写成平动、转动和振动配分函数的乘积,即

$$Q=Q_{\mathrm{Tr}}Q_{\mathrm{R}}Q_{\mathrm{V}}$$

其中平动配分函数为

$$Q_{\mathrm{Tr}}=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

在非直线型$n$原子分子的场合中,刚性转子的配分函数为

$$Q_{\mathrm{R}}=\frac{\sqrt{\pi}(8\pi^2kT)^{\frac{3}{2}}(I_{\mathrm{A}}I_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{C}})^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}$$

而振动配分函数为

$$Q_{\mathrm{V}}=\prod_{i=1}^{3n-6}\frac{\mathrm{e}^{-h\nu_i/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/kT}}$$

同理,直线型$n$原子分子的配分函数可以写成

$$Q=\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[\frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}\right]\left[\prod_{i=1}^{3n-5}\frac{\mathrm{e}^{-h\nu_i/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/kT}}\right]$$

在应用刚性转子的配分函数时,我们须为分子给出转动惯量的三个主组元$I_{\mathrm{A}}$,$I_{\mathrm{B}}$和$I_{\mathrm{C}}$以及对称数$\sigma$等.只要分子的立体构型已知,给出它的转动惯量和对称数总是可能的.

在非直线型多原子分子的场合中,对称数是分子的旋转动作群的阶次,即为能使分子复原的旋转动作数.而对直线型多原子分子来说,只有对称分子和不对称分子两种情况,它们的对称数分别为$\sigma=2$和$\sigma=1$.

在计算非直线型分子的转动惯量时，我们可在分子中安放三个互相垂直和通过重心的笛卡儿坐标轴 $X$，$Y$ 和 $Z$，然后按下列公式得出分子转动惯量的各个组元：

$$I_{XX} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha (Y_\alpha^2 + Z_\alpha^2)$$

$$I_{YY} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha (Z_\alpha^2 + X_\alpha^2)$$

$$I_{ZZ} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha (X_\alpha^2 + Y_\alpha^2)$$

$$I_{XY} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha X_\alpha Y_\alpha$$

$$I_{YZ} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha Y_\alpha Z_\alpha$$

$$I_{ZX} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha Z_\alpha X_\alpha$$

式中 $m_\alpha$ 为分子中第 $\alpha$ 个原子的质量，$X_\alpha$，$Y_\alpha$ 和 $Z_\alpha$ 为这个原子在上述笛卡儿坐标系中的坐标值．最后，我们可以通过这些组元给出分子转动惯量的三个主组元的乘积 $I_A I_B I_C$ 如下：

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} I_{XX} & -I_{XY} & -I_{ZX} \\ -I_{XY} & I_{YY} & -I_{YZ} \\ -I_{ZX} & -I_{YZ} & I_{ZZ} \end{vmatrix}$$

而进入刚性转子配分函数中的，也正是这个乘积．不难论证，对任何非直线型分子来说，通过分子的重心，我们总可以找到这样一个笛卡儿坐标系 $X^\circ$，$Y^\circ$和 $Z^\circ$，按照这个坐标系给出的交叉组元

$$I_{XY}^\circ = I_{YZ}^\circ = I_{ZX}^\circ = 0$$

而其他组元当直接给出

$$I_{XX}^\circ = I_A$$

$$I_{YY}^\circ = I_B$$

$$I_{ZZ}^\circ = I_C$$

这样的笛卡儿坐标轴 $X^\circ$，$Y^\circ$和 $Z^\circ$称为分子的三个主轴．这样，如果我们能找到分子的主轴，就可以把计算分子转动惯量的工作有所简化．在这一方面，分子中的对称元素一般可以为我们提供不少线索．例如，在 $H_2O$ 分子中，有两个互相垂直的镜面和与它们的交线重合的二重旋转轴，而分子的两个主轴分别与两个镜面垂直，另一个主轴则与二重旋转轴重合．又如在 $NH_3$ 分子中，有一个主轴与分子的三重旋转轴重合，其余两个主轴则与三重旋转轴垂直．图 10-1 示出 $H_2O$ 和 $NH_3$ 分子以及

它们的主轴系.

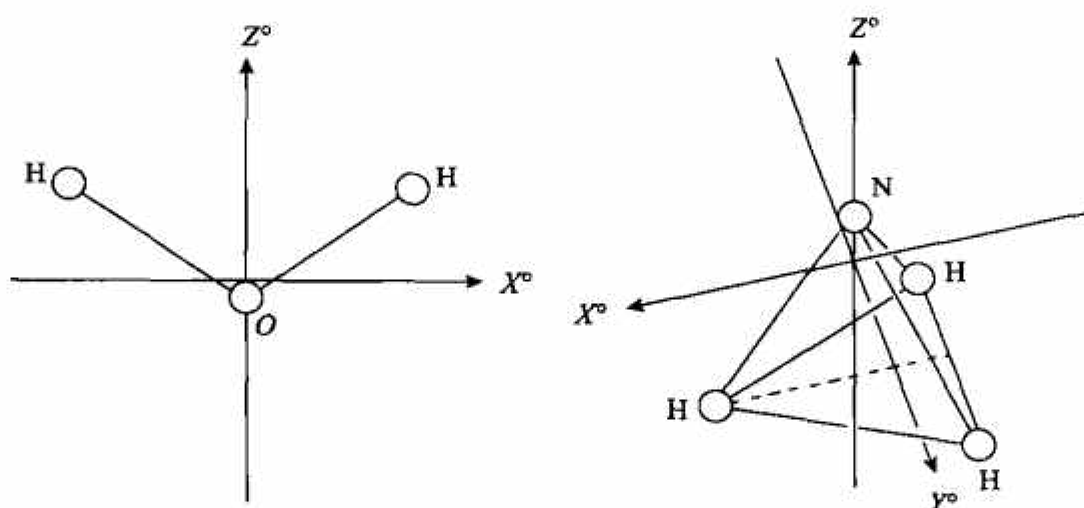



图 10-1　$H_2O$ 和 $NH_3$ 分子以及它们的主轴系

在直线型多原子分子的场合中,可取分子的轴为 $Z^\circ$ 轴,通过分子重心,可取 $X^\circ$ 和 $Y^\circ$ 轴,则直线分子转动惯量的主组元为

$$I^\circ_{XX} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha (Y_\alpha^2 + Z_\alpha^2) = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha Z_\alpha^2$$

$$I^\circ_{YY} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha (Z_\alpha^2 + X_\alpha^2) = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha Z_\alpha^2$$

$$I^\circ_{ZZ} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha (X_\alpha^2 + Y_\alpha^2) = 0$$

而这个直线分子的转动惯量为

$$I = I^\circ_{XX} = I^\circ_{YY} = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha Z_\alpha^2$$

在多原子分子的振动配分函数中,各个简正振动方式的基本频率也有可能从分子的振动光谱中得出. 在第八章的 § 23 中,我们将指出,有些多原子分子中的个别简正振动方式可以表现为分子的阻障内旋转.

在上面交待的原理和公式的基础上,我们已经可以对付多原子分子组成的热力学体系了. 下面我们将顺便对刚性转子的配分函数和多原子分子的简正振动方式简问题有所澄清. 在初读中,读者不妨暂先放过这些问题.

### 10-2　刚性转子的配分函数

不考虑振动问题,一个非直线型多原子分子可以看成一个刚体. 而大家都知道,刚体具有六个运动自由度,其中三个是平动自由度,而其余三个是转动自由度. 一个刚性分子的位置可以通过分子重心的笛卡儿坐标 $x$,$y$ 和 $z$ 以及三个称为欧勒(Euler)角的角坐标 $\varphi$,$\theta$ 和 $\psi$ 来确定,从而刚性分子的动能函数可以纳入下列形式:

$$\mathscr{T}=\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)+\varepsilon_{\mathrm{R}}(\varphi,\theta,\psi,\dot{\varphi},\dot{\theta},\dot{\psi})$$

其中第一项代表一个三维平动子，而后一项为刚性转子的能量函数，它给出刚性分子当重心固定在空间的一个定点上时的能量函数. 只有当重心固定在空间的一个定点上时，刚体的运动才是纯粹的转动. 下面我们要逐步引出刚性转子的能量函数，并按这个函数在相空间中求算刚性转子的配分函数.

首先，我们要交待一下描述刚性分子转动的一系列坐标系和欧勒角坐标.

图 10-2 示出以分子的重心 $O$ 为原点的四个笛卡儿坐标系，坐标系 $x,y,z$ 或 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 是固定在空间中的一个笛卡儿坐标系，而坐标系 $X,Y,Z$ 或 $\boldsymbol{I},\boldsymbol{J},\boldsymbol{K}$ 是固定在刚性分子中的一个主轴系，按照这个坐标系，分子当给出它转动惯量的组元如下：

$$I_{XY}=I_{YZ}=I_{ZX}=0$$

$$I_{XX}=I_{\mathrm{A}},I_{YY}=I_{\mathrm{B}},I_{ZZ}=I_{\mathrm{C}}$$

在坐标系 $x,y,z$ 与 $X,Y,Z$ 之间，我们可以通过欧勒角 $\varphi,\theta$ 或 $\psi$ 来进行联系. 不论分子在空间的取向如何，我们总可以找到三个欧勒角去确定分子相对于坐标系 $x,y,z$ 的取向. 三个欧勒角的定义可见图 10-2 中. 我们可将 $x,y,z$ 坐标系按 $z$ 轴顺时针转动一个 $\varphi$ 角，就得出坐标系 $x',y',z'$ 或 $\boldsymbol{i}',\boldsymbol{j}',\boldsymbol{k}'$. 再将坐标系 $x',y',z'$ 按 $x'$ 或 $\boldsymbol{i}'$ 轴顺时针转动一个 $\theta$ 角，得出坐标系 $x'',y'',z''$ 或 $\boldsymbol{i}'',\boldsymbol{j}'',\boldsymbol{k}''$，而这里的 $x'$ 轴或 $ON$ 线一般称为结线. 最后将坐标系 $x'',y'',z''$ 按 $z''$ 轴顺时针转动一个 $\psi$ 角，就可得出坐标系 $X,Y,Z$. 这样的三个转动动作可以把坐标系 $x,y,z$ 或刚性分子放到任何一种空间取向上去. 规定这样三个转动的三个欧勒角可以用来确定和描述分子的空间取向. 而分子的任何转动，也一定可以分解成这样三个连贯的转动，即先按 $z$ 轴转动一个 $\varphi$ 角，然后按 $x'$ 轴转动一个 $\theta$ 角，最后按 $z''$ 轴转动一个 $\psi$ 角.

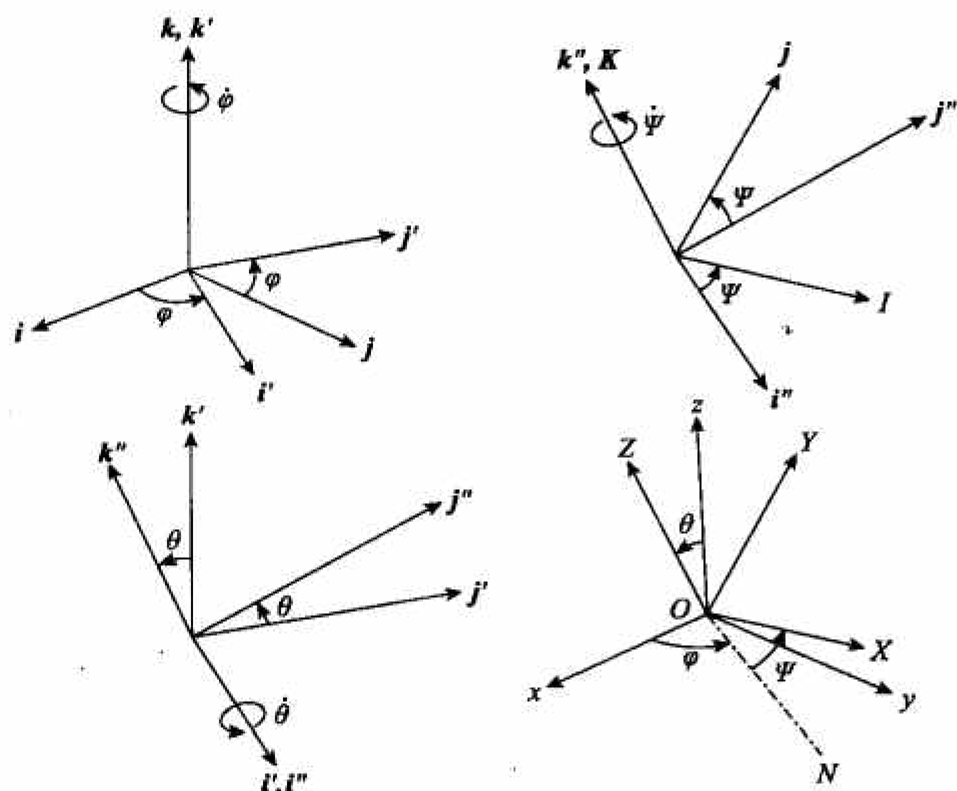



图 10-2 欧勒角的定义

现在我们要交待一下图 10-2 中四个笛卡儿坐标系之间的换算公式. 不难论证,坐标系 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{i}',\boldsymbol{j}',\boldsymbol{k}'$ 之间的换算公式为

$$\boldsymbol{i} = \cos\varphi\,\boldsymbol{i}' - \sin\varphi\boldsymbol{j}' + 0\boldsymbol{k}'$$
$$\boldsymbol{j} = \sin\varphi\,\boldsymbol{i}' + \cos\varphi\boldsymbol{j}' + 0\boldsymbol{k}'$$
$$\boldsymbol{k} = 0\boldsymbol{i}' + 0\boldsymbol{j}' + \boldsymbol{k}'$$

这样的换算公式也可以在下面的矩阵形式中给出：

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}\\\boldsymbol{j}\\\boldsymbol{k}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}'\\\boldsymbol{j}'\\\boldsymbol{k}'\end{pmatrix}$$

其他两套换算公式为

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}'\\\boldsymbol{j}'\\\boldsymbol{k}'\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\varphi & -\sin\theta\\ 0 & \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}''\\\boldsymbol{j}''\\\boldsymbol{k}''\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}''\\\boldsymbol{j}''\\\boldsymbol{k}''\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\psi & -\sin\psi & 0\\ \sin\psi & \cos\psi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{I}\\\boldsymbol{J}\\\boldsymbol{K}\end{pmatrix}$$

现设刚性分子按某一通过重心的轴进行转动,转动的角速度设为 $\boldsymbol{\omega}$,向量 $\boldsymbol{\omega}$ 显当与转轴平行. 再设从分子的重心指向分子中第 $\alpha$ 个原子的向量为 $\boldsymbol{r}_\alpha$,则在上述转动中这个原子的线速度向量当为

$$\boldsymbol{v}_\alpha = \omega \times \boldsymbol{r}_\alpha$$

我们可在分子的主轴系 $X,Y,Z$ 或 $\boldsymbol{I},\boldsymbol{J},\boldsymbol{K}$ 中分解这三个向量,并得出

$$\boldsymbol{v}_\alpha = \begin{vmatrix}\boldsymbol{I} & \boldsymbol{J} & \boldsymbol{K}\\ \omega_X & \omega_Y & \omega_Z\\ X_\alpha & Y_\alpha & Z_\alpha\end{vmatrix}$$
$$= (Z_\alpha\omega_Y - Y_\alpha\omega_Z)\boldsymbol{I} + (X_\alpha\omega_Z - Z_\alpha\omega_X)\boldsymbol{J} + (Y_\alpha\omega_X - X_\alpha\omega_Y)\boldsymbol{K}$$

这样,我们可以给出刚性分子的转动能函数

$$\begin{aligned}\epsilon_R &= \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha(\boldsymbol{v}_\alpha \cdot \boldsymbol{v}_\alpha)\\ &= \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha[(Z_\alpha\omega_Y - Y_\alpha\omega_Z)^2 + (X_\alpha\omega_Z - Z_\alpha\omega_X)^2 + (Y_\alpha\omega_X - X_\alpha\omega_Y)^2]\\ &= \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha[\omega_X^2(Y_\alpha^2 + Z_\alpha^2) + \omega_Y^2(Z_\alpha^2 + X_\alpha^2) + \omega_Z^2(X_\alpha^2 + Y_\alpha^2)\\ &\quad - 2\omega_X\omega_Y X_\alpha Y_\alpha - 2\omega_Y\omega_Z Y_\alpha Z_\alpha - 2\omega_Z\omega_X Z_\alpha X_\alpha]\\ &= \frac{1}{2}I_A\omega_X^2 + \frac{1}{2}I_B\omega_Y^2 + \frac{1}{2}I_C\omega_Z^2\end{aligned}$$

下面我们要在这个公式的基础上，把刚性分子的转动能函数表达为 $\varepsilon_R(\varphi,\theta,\psi,\dot{\varphi},\dot{\theta},\dot{\psi})$ 的形式.

前面已经明确，刚性分子的任何转动可以分解为三个与欧勒角 $\varphi,\theta$ 和 $\psi$ 有关的转动. 这样，角速度向量 $\boldsymbol{\omega}$ 也可按三个欧勒角分解为下列三个部分：

$$\boldsymbol{\omega} = \omega_X \boldsymbol{I} + \omega_Y \boldsymbol{J} + \omega_Z \boldsymbol{K} = \dot{\varphi}\boldsymbol{k} + \dot{\theta}\boldsymbol{i}' + \dot{\psi}\boldsymbol{k}''$$

式中单位向量

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' &= \sin\theta \cdot \boldsymbol{j}'' + \cos\theta \cdot \boldsymbol{k}'' \\
&= \sin\theta(\sin\psi \cdot \boldsymbol{I} + \cos\psi \cdot \boldsymbol{J}) + \cos\theta \cdot \boldsymbol{K} \\
&= \sin\theta\ \sin\psi\, \boldsymbol{I} + \sin\theta\ \cos\psi\, \boldsymbol{J} + \cos\theta\, \boldsymbol{K}
\end{aligned}$$

$$\boldsymbol{i}' = \boldsymbol{i}'' = \cos\psi \boldsymbol{I} - \sin\psi \boldsymbol{J}$$

$$\boldsymbol{k}'' = \boldsymbol{K}$$

通过这些换算公式，可以给出

$$\begin{aligned}
\omega_X &= \dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi + \dot{\theta}\cos\psi \\
\omega_Y &= \dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi - \dot{\theta}\sin\psi \\
\omega_Z &= \dot{\varphi}\cos\theta + \dot{\psi}
\end{aligned}$$

并给出刚性转子的能量函数

$$\begin{aligned}
\varepsilon_R =& \frac{1}{2} I_A(\dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi + \dot{\theta}\cos\psi)^2 \\
&+ \frac{1}{2} I_B(\dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi - \dot{\theta}\sin\psi)^2 + \frac{1}{2} I_C(\dot{\varphi}\cos\theta + \dot{\psi})^2
\end{aligned}$$

在求算配分函数之前，我们还需要把这个能量函数纳入 $\varepsilon_R(\varphi,\theta,\psi,p_\varphi,p_\theta,p_\psi)$ 的形式中.

根据经典力学中广义动量的定义，欧勒角坐标的动量为

$$\begin{aligned}
p_\varphi = \frac{\partial \mathscr{T}}{\partial \dot{\varphi}} =& I_A(\dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi + \dot{\theta}\cos\psi)\sin\theta\sin\psi \\
&+ I_B(\dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi - \dot{\theta}\sin\psi)\sin\theta\cos\psi \\
&+ I_C(\dot{\varphi}\cos\theta + \dot{\psi})\cos\theta \\
p_\theta = \frac{\partial \mathscr{T}}{\partial \dot{\theta}} =& I_A(\dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi + \dot{\theta}\cos\psi)\cos\psi \\
&- I_B(\dot{\varphi}\sin\theta\cos\psi - \dot{\theta}\sin\psi)\sin\psi \\
p_\psi = \frac{\partial \mathscr{T}}{\partial \dot{\psi}} =& I_C(\dot{\varphi}\cos\theta + \dot{\psi})
\end{aligned}$$

式中刚性转子的动能函数 $\mathscr{T}$ 实际上就是它的能量函数 $\varepsilon_R$. 在这些定义式的基础上，我们可以引出

$$\omega_X = \frac{1}{I_A}\left[\frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - \cos\theta \cdot p_\psi) + \cos\psi \cdot p_\theta\right]$$

$$\omega_Y = \frac{1}{I_B}\left[\frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - \cos\theta \cdot p_\psi) - \sin\psi \cdot p_\theta\right]$$

$$\omega_Z = \frac{1}{I_C}p_\psi$$

从而给出刚性转子的能量函数

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2I_A}\left[\cos\psi \cdot p_\theta + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - \cos\theta \cdot p_\psi)\right]^2 + \frac{1}{2I_B}\left[\sin\psi \cdot p_\theta - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - \cos\theta \cdot p_\psi)\right]^2 + \frac{1}{2I_C}p_\psi^2$$

现在定义

$$p_A = \cos\psi \cdot p_\theta + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - \cos\theta \cdot p_\psi)$$

$$p_B = \sin\psi \cdot p_\theta - \frac{\cos\psi}{\sin\theta}(p_\varphi - \cos\theta \cdot p_\psi)$$

$$p_C = p_\psi$$

则可给出刚性转子的能量函数

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2I_A}p_A^2 + \frac{1}{2I_B}p_B^2 + \frac{1}{2I_C}p_C^2$$

在相空间中，刚性转子的配分函数可表达为

$$Q_R = \frac{1}{h^3}\iiiiiint e^{-\varepsilon_R/kT}\,d\varphi\, d\theta\, d\psi\, dp_\varphi\, dp_\theta\, dp_\psi$$

$$= \frac{1}{h^3}\iiiiiint e^{-\left(\frac{p_A^2}{2I_A}+\frac{p_B^2}{2I_B}+\frac{p_C^2}{2I_C}\right)/kT}\,d\varphi\, d\theta\, d\psi\, dp_\varphi\, dp_\theta\, dp_\psi$$

上式中的 $dp_\varphi\, dp_\theta\, dp_\psi$ 可以按下式变换为 $dp_A\, dp_B\, dp_C$：

$$dp_A\, dp_B\, dp_C = \frac{\partial(p_A, p_B, p_C)}{\partial(p_\varphi, p_\theta, p_\psi)}dp_\varphi\, dp_\theta\, dp_\psi$$

式中的变换因子是雅可比换式：

$$\boldsymbol{J} = \frac{\partial(p_A, p_B, p_C)}{\partial(p_\varphi, p_\theta, p_\psi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_A}{\partial p_\varphi} & \frac{\partial p_A}{\partial p_\theta} & \frac{\partial p_A}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial p_B}{\partial p_\varphi} & \frac{\partial p_B}{\partial p_\theta} & \frac{\partial p_B}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial p_C}{\partial p_\varphi} & \frac{\partial p_C}{\partial p_\theta} & \frac{\partial p_C}{\partial p_\psi} \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{\sin\psi}{\sin\theta} & \cos\psi & -\frac{\sin\psi\cos\theta}{\sin\theta} \\ -\frac{\cos\psi}{\sin\theta} & \sin\psi & \frac{\cos\psi\cos\theta}{\sin\theta} \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sin\theta}$$

这样，刚性转子的配分函数可以求算如下：

$$
\begin{aligned}
Q_R &= \frac{1}{h^3}\iiiiiint e^{-\left(\frac{p_A^2}{2I_A}+\frac{p_B^2}{2I_B}+\frac{p_C^2}{2I_C}\right)/kT}\sin\theta\, d\varphi\, d\theta\, d\psi\, dp_A\, dp_B\, dp_C \\
&= \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_A^2}{2I_A kT}}dp_A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_B^2}{2I_B kT}}dp_B\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{p_C^2}{2I_C kT}}dp_C \\
&\quad\times\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, d\psi \\
&= \frac{1}{h^3}(2\pi I_A kT)^{\frac{1}{2}}(2\pi I_B kT)^{\frac{1}{2}}(2\pi I_C kT)^{\frac{1}{2}}\times 2\times 2\pi\times 2\pi \\
&= \frac{\sqrt{\pi}(8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}}(I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{h^3}
\end{aligned}
$$

## 10-3　多原子分子的简正振动方式

前面谈到，一个非直线型 $n$ 原子分子拥有 $(3n-6)$ 个振动自由度，而它的振动能函数可以纳入下列形式：

$$
\varepsilon_V = \sum_{i=1}^{3n-6}\left(\frac{1}{2\mu_i}p_{\xi_i}^2 + \frac{1}{2}f_i\xi_i^2\right)
$$

这 $(3n-6)$ 个单维简谐振子相当于分子的 $(3n-6)$ 个简正振动方式，而坐标 $\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_{3n-6}$ 称为分子的简正坐标. 现在要对这个振动能函数的来历以及简正振动方式的特点等，有所简述.

现在考虑一个非直线型 $n$ 原子分子，并把注意力集中在分子的振动问题上. 现设坐标系 $x,y,z$ 是以分子的重心为原点和固定在空间中的一个笛卡儿坐标系. 在这个坐标系中，分子中原子 $1,2,\cdots,\alpha,\cdots,n$ 的平衡位置设为 $(a_1,b_1,c_1),(a_2,b_2,c_2),\cdots,(a_\alpha,b_\alpha,c_\alpha),\cdots,(a_n,b_n,c_n)$，而在振动时，这些原子的坐标各为 $(x_1,y_1,z_1),(x_2,y_2,z_2),\cdots,(x_\alpha,y_\alpha,z_\alpha),\cdots,(x_n,y_n,z_n)$，从而它们的位移为

$$
\begin{gathered}
\Delta x_1 = x_1 - a_1,\ \Delta y_1 = y_1 - b_1,\ \Delta z_1 = z_1 - c_1 \\
\Delta x_2 = x_2 - a_2,\ \Delta y_2 = y_2 - b_2,\ \Delta z_2 = z_2 - c_2 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\Delta x_\alpha = x_\alpha - a_\alpha,\ \Delta y_\alpha = y_\alpha - b_\alpha,\ \Delta z_\alpha = z_\alpha - c_\alpha \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\Delta x_n = x_n - a_n,\ \Delta y_n = y_n - b_n,\ \Delta z_n = z_n - c_n
\end{gathered}
$$

如若分子并不进行平动和转动时，这 $3n$ 个位移量之间当存在着六个关系式. 例如，其中三个关系式是在分子振动时把分子的重心一直固定在原点上和保证分子并不平动的三个方程：

$$
\sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha \Delta x_\alpha = 0
$$

$$\sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha \Delta y_\alpha = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha \Delta z_\alpha = 0$$

这样，分子在单纯的振动中拥有$(3n-6)$个独立的位移量.

通过上面的位移量，分子的动能函数可以表达成

$$\mathscr{T} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha \left[\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_\alpha}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\Delta y_\alpha}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\Delta z_\alpha}{\mathrm{d}t}\right)^2\right]$$

如果我们采用简化坐标

$$\begin{aligned} &\mathrm{q}_1 = \sqrt{m_1}\Delta x_1, \quad \mathrm{q}_2 = \sqrt{m_1}\Delta y_1, \quad \mathrm{q}_3 = \sqrt{m_1}\Delta z_1, \\ &\mathrm{q}_4 = \sqrt{m_2}\Delta x_2, \quad \mathrm{q}_5 = \sqrt{m_2}\Delta y_2, \quad \mathrm{q}_6 = \sqrt{m_2}\Delta z_2, \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

代表原来的位移量，则可给出

$$\mathscr{T} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3n} \dot{\mathrm{q}}_i^2$$

而在振幅很小的振动中，分子的位能函数可按照坐标，$\mathrm{q}_1, \mathrm{q}_2, \cdots, \mathrm{q}_i, \cdots, \mathrm{q}_{3n}$展开成下列幂级数：

$$\begin{aligned} \mathscr{V} &= \mathscr{V}_0 + \sum_{i=1}^{3n}\left(\frac{\partial \mathscr{V}}{\partial \mathrm{q}_i}\right)_0 \mathrm{q}_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3n}\left(\frac{\partial^2 \mathscr{V}}{\partial \mathrm{q}_i \partial \mathrm{q}_j}\right)_0 \mathrm{q}_i \mathrm{q}_j + \text{高次项} \\ &= \mathscr{V}_0 + \sum_{i=1}^{3n} f_i \mathrm{q}_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3n} f_{ij}\mathrm{q}_i \mathrm{q}_j + \text{高次项} \end{aligned}$$

现在我们把位能函数的零点选成 $\mathscr{V}_0=0$，而当分子中各个原子处在它们的平衡位置上时，它们应该并不承受什么力，从而位能函数应该给出

$$\left(\frac{\partial \mathscr{V}}{\partial \mathrm{q}_i}\right)_0 = f_i = 0, i = 1,2,\cdots,3n$$

在这样微小的振动中，我们可以不考虑位能函数中的高次项，这相当于把多原子分子内原子间的价键也看成遵守虎克(Hooke)定律的弹簧. 最后，我们可以给出分子的位能函数

$$\mathscr{V} = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3n} f_{ij}\mathrm{q}_i \mathrm{q}_j$$

而分子的能量函数当为

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{3n}\left(\frac{1}{2}\dot{\mathrm{q}}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3n} f_{ij}\ \mathrm{q}_i\ \mathrm{q}_j\right)$$

根据分子的动能和位能函数，我们可以按牛顿方程的形式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial \dot{\mathrm{q}}_i}\right) + \frac{\partial \mathscr{V}}{\partial \mathrm{q}_i} = 0$$

给出分子的 $3n$ 个运动方程：

$$\ddot{q}_i + \sum_{i=1}^{3n} f_{ij} q_j = 0, \quad i = 1,2,\cdots,3n$$

现在我们考虑一套称为简化简正坐标的新坐标：

$$\mathcal{g}_1, \mathcal{g}_2, \cdots, \mathcal{g}_k, \cdots, \mathcal{g}_{3n}$$

这套坐标与原来的简化坐标 $q_1, q_2, \cdots, q_i, \cdots, q_{3n}$ 之间的换算公式设为

$$q_i = \sum_{k=1}^{3n} \beta_{ik} \mathcal{g}_k, i = 1,2,\cdots,3n$$

而在简化简正坐标的基础上，分子的能量函数可纳入下列形式：

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{3n} \left[ \frac{1}{2} \dot{\mathcal{g}}_k^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{f_k}{\mu_k} \right) \mathcal{g}_k^2 \right]$$

这样，分子的 $3n$ 个运动方程为

$$\ddot{\mathcal{g}}_k + \frac{f_k}{\mu_k} \mathcal{g}_k = 0, \quad k = 1,2,\cdots,3n$$

它们的解为

$$\mathcal{g}_k = \mathcal{g}_k^\circ \sin(2\pi\nu_k t + \delta_k), k = 1,2,\cdots,3n$$

式中

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_k}{\mu_k}}$$

现设在分子的某一振动方式中，除振幅 $\mathcal{g}_1^\circ$ 外，其余的振幅 $\mathcal{g}_2^\circ = \mathcal{g}_3^\circ = \cdots = \mathcal{g}_k^\circ = \cdots = \mathcal{g}_{3n}^\circ = 0$，则分子的各个 q 坐标当为

$$q_i = \sum_{k=1}^{3n} \beta_{ik} \mathcal{g}_k = 1_{i1} \mathcal{g}_1^\circ \sin(2\pi\nu_1 t + \delta_1),$$

$$i = 1,2,\cdots,3n$$

这样的振动方式就是简正振动方式. 从上式中可见，在这个简正振动方式中，每一个原子都以相同的频率 $\nu_1$ 和周相 $\delta_1$ 进行振动，但它们的振幅却并不相同.

在上面的简正振动方式中，我们可将

$$q_i = \beta_{i1} \mathcal{g}_1^\circ \sin(2\pi\nu_1 t + \delta_1)$$

代入运动方程

$$\ddot{q}_i + \sum_{i=1}^{3n} f_{ij} q_j = 0$$

中，然后得出方程

$$-(4\pi^2\nu_1^2)\beta_{i1} + \sum_{i=1}^{3n} f_{ij}\beta_{j1} = 0$$

最后，我们可以得出一套联立方程：

$$(f_{11} - 4\pi^2\nu_1^2)\beta_{11} + f_{12}\beta_{21} + \cdots + f_{1,3n}\beta_{3n,1} = 0$$

$$f_{21}\beta_{11} + (f_{22} - 4\pi^2\nu_1^2)\beta_{21} + \cdots + f_{2,3n}\beta_{3n,1} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$f_{3n,1}\beta_{11} + f_{3n,2}\beta_{21} + \cdots + (f_{3n,3n} - 4\pi^2\nu_1^2)\beta_{3n,1} = 0$$

在这一套方程中，我们不难窥见，如果 $\nu_1$ 不能满足行列式方程或久期方程

$$\begin{vmatrix} (f_{11} - 4\pi^2\nu^2) & f_{12} & \cdots & f_{1,3n} \\ f_{21} & (f_{22} - 4\pi^2\nu^2) & \cdots & f_{2,3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{3n,1} & f_{3n,2} & \cdots & (f_{3n,3n} - 4\pi^2\nu^2) \end{vmatrix} = 0$$

那么这一套方程就只能给出

$$\beta_{11} = \beta_{21} = \cdots = \beta_{3n,1} = 0$$

但若 $\nu_1$ 能满足上面的久期方程时，就可给出有意义的结果. 实际上，在每一个简正振动方式中，我们都可以得出这样的一套联立方程，而要使每一套这样的联立方程免于给出

$$\beta_{1k} = \beta_{2k} = \cdots = \beta_{3n,k} = 0$$

就必须使这个简正振动方式的频率 $\nu_k$ 满足上面的久期方程. 这样，久期方程倒可看成是一个能给出各个简正振动频率的方程了. 我们还可以论证，在上述久期方程给出的 $3n$ 个简正振动方式中，有六个是相当于平动和转动的频率 $\nu=0$ 的振动方式. 而久期方程给出的每一个频率 $\nu_k$，可以通过它所支配的一套联立方程进一步给出换算系数

$$\beta_{1k}, \beta_{2k}, \cdots, \beta_{3n,k}$$

之间的比值. 而在振幅 $g_k^\circ$ 尚未确定的条件下，我们不妨再引入关系式

$$\beta_{1k}^2 + \beta_{2k}^2 + \cdots + \beta_{3n,k}^2 = 1$$

从而就可确定换算公式中的 $(3n \times 3n)$ 个换算系数 $\beta_{ik}$. 最后，我们可以给出，在分子的一个任意的振动方式中，原子的简化坐标当为

$$\mathrm{q}_i = \sum_{k=1}^{3n} \beta_{ik} g_k^\circ \sin(2\pi\nu_k t + \delta_k),$$
$$i = 1, 2, \cdots, 3n$$

现在我们可以定义分子的简正坐标为

$$\xi_k = \frac{g_k}{\sqrt{\mu_k}}, k = 1, 2, \cdots, 3n$$

则我们终于把分子的能量函数纳入了下列形式：

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{3n} \left[ \frac{1}{2}\mu_k \dot{\xi}_k^2 + \frac{1}{2} f_k \xi_k^2 \right]$$

$$= \sum_{k=1}^{3n} \left[ \frac{1}{2\mu_k} \mathrm{p}_{\xi_k}^2 + \frac{1}{2} f_k \xi_k^2 \right]$$

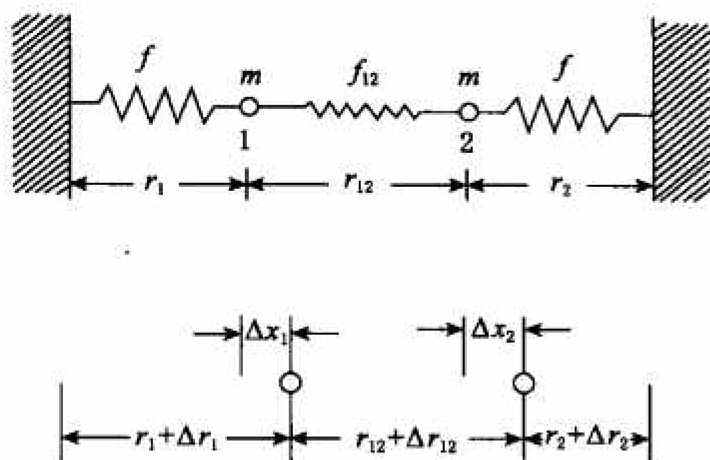


图 10-3　单维偶合振子体系

图 10-3 示出一个单维偶合振子体系，两个质量为 $m$ 的质点相互用弹力常数为 $f_{12}$ 的弹簧连在一起，而它们又各自通过弹力常数为 $f$ 的弹簧系在壁上. 质点 1 和 2 的平衡位置相隔 $r_{12}$，而又各与壁相距 $r_1$ 和 $r_2$. 这样，振子体系的位能函数为

$$\mathscr{V}=\frac{1}{2}f(\Delta r_1)^2+\frac{1}{2}f_{12}(\Delta r_{12})^2\ \frac{1}{2}f(\Delta r_2)^2$$

而从图中可见，距离的变量可以归结为

$$\Delta r_1=\Delta x_1$$
$$\Delta r_2=-\Delta x_2$$
$$\Delta r_{12}=\Delta x_2-\Delta x_1$$

从而得出

$$\mathscr{V}=\frac{1}{2}(f+f_{12})(\Delta x_1)^2-f_{12}\Delta x_1\Delta x_2+\frac{1}{2}(f+f_{12})(\Delta x_2)^2$$

体系的动能函数则为

$$\mathscr{T}=\frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_1}{\mathrm{d}t}\right)^2+\frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_2}{\mathrm{d}t}\right)^2$$

现在采用简化坐标

$$\mathrm{q}_1=\sqrt{m}\Delta x_1$$
$$\mathrm{q}_2=\sqrt{m}\Delta x_2$$

则体系的位能和动能函数各为

$$\mathscr{V}=\frac{1}{2}\left(\frac{f+f_{12}}{m}\right)\mathrm{q}_1^2-\frac{f_{12}}{m}\mathrm{q}_1\mathrm{q}_2+\frac{1}{2}\left(\frac{f+f_{12}}{m}\right)\mathrm{q}_2^2$$
$$\mathscr{T}=\dot{\mathrm{q}}_1^2+\dot{\mathrm{q}}_2^2$$

这个体系的简正振动频率可从下列久期方程中得出：

$$\begin{vmatrix}\dfrac{f+f_{12}}{m}-4\pi^2\nu^2 & -\dfrac{f_{12}}{m}\\ -\dfrac{f_{12}}{m} & \dfrac{f+f_{12}}{m}-4\pi^2\nu^2\end{vmatrix}=0$$

这两个简正振动频率各为

$$\nu_1=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$
$$\nu_2=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f+2f_{12}}{m}}$$

而受它们支配的两套联立方程各为

$$\begin{cases}\left(\dfrac{f+f_{12}}{m}-4\pi^2\nu_1^2\right)\beta_{11}-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{21}=\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{11}-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{21}=0\\ -\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{11}+\left(\dfrac{f+f_{12}}{m}-4\pi^2\nu_1^2\right)\beta_{21}=-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{11}+\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{21}=0\end{cases}$$

$$\begin{cases}\left(\dfrac{f+f_{12}}{m}-4\pi^2\nu_2^2\right)\beta_{12}-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{22}=-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{12}-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{22}=0\\ -\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{12}+\left(\dfrac{f+f_{12}}{m}-4\pi^2\nu_2^2\right)\beta_{22}=-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{12}-\dfrac{f_{12}}{m}\beta_{22}=0\end{cases}$$

能满足上述久期方程的简正振动频率 $\nu_1$ 的确也能使受它支配的联立方程给出一致的换算系数比值，即给出

$$\beta_{11}=\beta_{21}$$

而频率 $\nu_2$ 给出

$$\beta_{12}=-\beta_{22}$$

这样，我们可根据公式

$$\beta_{11}^2+\beta_{21}^2=1$$
$$\beta_{12}^2+\beta_{22}^2=1$$

进一步给出

$$\beta_{11}=\beta_{21}=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\beta_{12}=-\beta_{22}=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

从而得出

$$q_1=\beta_{11}\mathscr{q}_1+\beta_{12}\mathscr{q}_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{q}_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{q}_2$$

$$q_2=\beta_{21}\mathscr{q}_1+\beta_{22}\mathscr{q}_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{q}_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{q}_2$$

在简化简正坐标 $\mathscr{q}_1$ 和 $\mathscr{q}_2$ 的基础上，我们可把上述偶合振子体系的能量函数写成

$$\varepsilon=\mathscr{T}+\mathscr{V}=\left[\frac{1}{2}\dot{\mathscr{q}}_1^2+\frac{1}{2}\left(\frac{f}{m}\right)\mathscr{q}_1^2\right]+\left[\frac{1}{2}\dot{\mathscr{q}}_2^2+\frac{1}{2}\left(\frac{f+2f_{12}}{m}\right)\mathscr{q}_2^2\right]$$

现在我们可以定义简正坐标

$$\xi_1=\frac{\mathscr{q}_1}{\sqrt{m}}$$

$$\xi_2=\frac{\mathscr{q}_2}{\sqrt{m}}$$

并最后将能量函数纳入了下列形式：

$$\varepsilon = \left[\frac{1}{2}m\dot{\xi}_1^2 + \frac{1}{2}f\xi_1^2\right] + \left[\frac{1}{2}m\dot{\xi}_2^2 + \frac{1}{2}(f+2f_{12})\xi_2^2\right]$$

$$\varepsilon = \left[\frac{1}{2m}p_{\xi_1}^2 + \frac{1}{2}f\xi_1^2\right] + \left[\frac{1}{2m}p_{\xi_2}^2 + \frac{1}{2}(f+2f_{12})\xi_2^2\right]$$

上面我们通过一个简单而有启发性的偶合振子体系验证了前面交待的有关多原子分子振动方式的一系列原理. 图 10-4 示出这个体系的两个简正振动方式. 从图中可见,在每一个这样的振动方式中,两个质点都以相同的频率和周相进行振动. 这一情况可从下列分析中有所佐证. 例如,在第一种简正振动方式中,频率为 $\nu_1$ 的振动和振幅为 $\xi_1^0$,而频率为 $\nu_2$ 的振动的振幅 $\xi_2^0=0$,则可得出
又如,在 $\xi_1^0=0$ 的简正振动方式中,我们也可得出

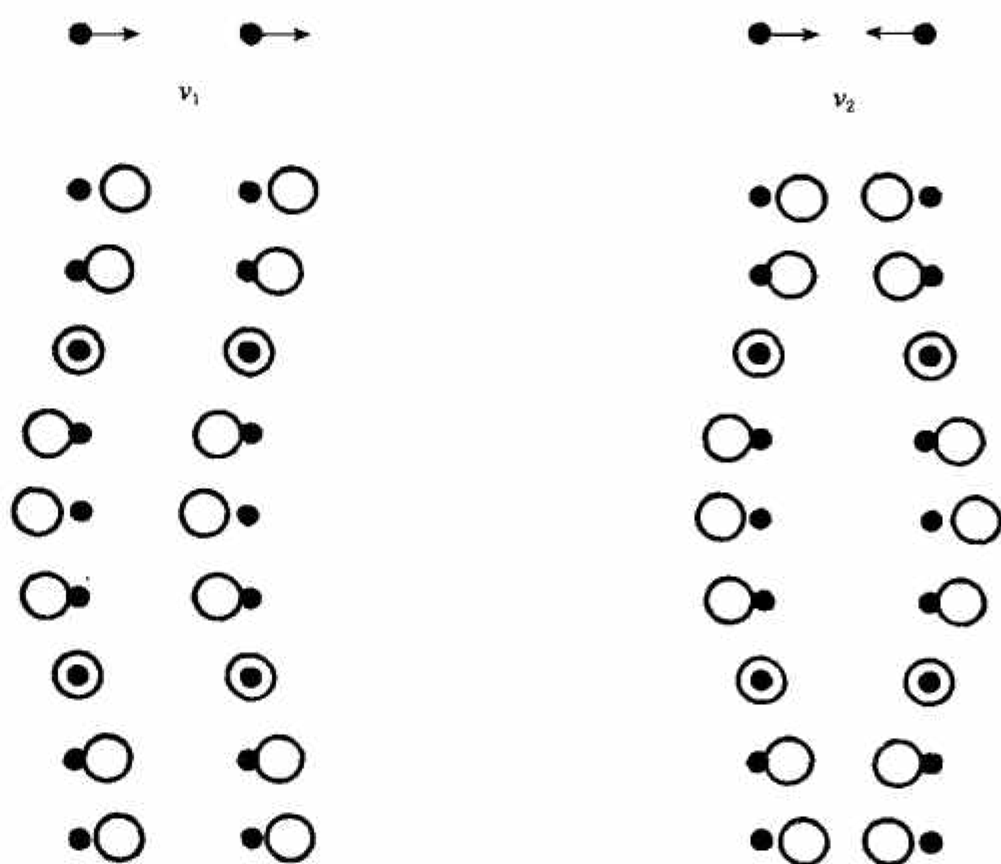



图 10-4　单维偶合振子体系的两个简正振动方式

$$\Delta x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi^\circ_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \delta_1)$$

$$\Delta x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi^\circ_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \delta_1)$$

$$\Delta x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi^\circ_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \delta_2)$$

$$\Delta x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\xi^\circ_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \delta_2)$$

而从振动能和振动来看,这个体系可以看成是由频率各为 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 的两个振子组成

的. 这个结论最为重要.

前面交待的处理方法在原则上适用于任何多原子分子,但在实践中,即使处理一个像 $H_2O$ 和 $CO_2$ 这样的三原子分子,也已使计算工作颇为复杂. 由于这个苦衷,我们采用上面的偶合振子体系来替代一个实际的多原子分子. 但只要有这一点基础,大家对有关实际分子简正振动方式的介绍,就可不致于茫茫然了. 图 10-5 中示出 $H_2O$ 和 $CO_2$ 分子的各个简正振动方式. 为了体会图中所示之意,最好根据图 10-4 来举一而反三. $H_2O$ 分子的三种简正振动频率各为 $\nu_1=3652$, $\nu_2=1592$ 和 $\nu_3=3756$厘米$^{-1}$,而 $CO_2$ 分子的四种简正振动的频率各为 $\nu_1=1337$, $\nu_2$ 或 $\nu_2'=667$ 和 $\nu_3=2349$ 厘米$^{-1}$.

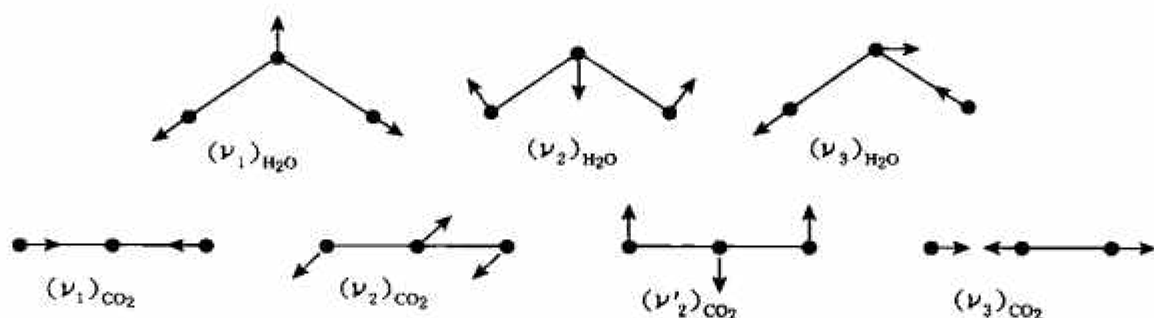



图 10-5　$H_2O$ 和 $CO_2$ 分子的简正振动方式

# § 11　双原子和多原子气体的分布函数

在第三章的 § 8 中,我们曾利用平动子的配分函数给出了单原子气体的一些分布函数. 在本章的 § 9 和 § 10 中,我们又分别计算了双原子和多原子分子的配分函数. 在这个基础上,我们可以进一步为双原子和多原子气体引出一些有意义的分布函数,并对第三章的 § 8 中交待的求算分布函数的原理当可有所提高和推广.

## 11-1　配分函数的析因子性质在求算分布函数时的应用

在讨论双原子分子的配分函数时,我们曾对配分函数的析因子性质有所揭示. 现在我们要探讨这个性质在求算分布函数时的应用.

现在考虑一个双原子气体,其中分布在能级

$$\varepsilon_{j'j''j'''} = (\varepsilon_{Tr})_{j'} + (\varepsilon_R)_{j''} + (\varepsilon_V)_{j'''}$$

上的分子数当为

$$n_{j'j''j'''} = N \cdot \frac{\omega_{j'j''j'''} e^{-\varepsilon_{j'j''j'''}/kT}}{Q}$$

$$= N \cdot \frac{[(\omega_{Tr})_{j'} e^{-(\varepsilon_{Tr})_{j'}/kT}][(\omega_R)_{j''} e^{-(\varepsilon_R)_{j''}/kT}][(\omega_V)_{j'''} e^{-(\varepsilon_V)_{j'''}/kT}]}{Q_{Tr} Q_R Q_V}$$

如果不计较分子的转动和振动能级,气体中分布在平动能级 $(\varepsilon_{Tr})_{j'}$ 上的分子数

当为

$$n_{j'}=\sum_{j'',j'''}n_{j'j''j'''}$$

$$=N\cdot\frac{[(\omega_{Tr})_{j'}e^{-(\epsilon_{Tr})_{j'}/kT}]\sum_{j''}(\omega_R)_{j''}e^{-(\epsilon_R)_{j''}/kT}\sum_{j'''}(\omega_V)_{j'''}e^{-(\epsilon_V)_{j'''}/kT}}{Q_{Tr}Q_RQ_V}$$

$$=N\cdot\frac{(\omega_{Tr})_{j'}e^{-(\epsilon_{Tr})_{j'}/kT}}{Q_{Tr}}$$

同理，我们也可以得出

$$n_{j''}=N\cdot\frac{(\omega_R)_{j''}e^{-(\epsilon_R)_{j''}/kT}}{Q_R}$$

$$n_{j'''}=N\cdot\frac{(\omega_V)_{j'''}e^{-(\epsilon_V)_{j'''}/kT}}{Q_V}$$

最后，我们还可以给出

$$\frac{n_{j'j''j'''}}{N}=\frac{n_{j'}}{N}\cdot\frac{n_{j''}}{N}\cdot\frac{n_{j'''}}{N}$$

我们也可以为多原子气体和其他体系得出类似的结果.

根据上面的析因子原理，我们不难论证，如果求算的分布函数只涉及分子的某一种独立的运动形式时，我们可以不必考虑分子的其他运动形式. 这样，在第三章的§8中为平动子体系引出的一系列分布函数既只涉及分子的平动，就会一视同仁地适用于单原子、双原子和多原子气体. 而为简谐振子体系引出的分布函数应该既适用于晶体体系，也当适用于分子的每一个简正振动方式. 在推算其他分布函数时，我们也应该善于利用上面的析因子原理.

### 11-2 在外电场作用下的极性气体及其分布函数

现在考虑一个由 $N$ 个偶极矩为 $\mu$ 的极性双原子分子组成的气体体系，在强度为 $\mathscr{F}$ 的外电场的作用下，气体中每个双原子分子的能量函数为

$$\epsilon=\epsilon_{Tr}+\epsilon_R+\epsilon_V+\epsilon_O$$

式中 $\epsilon_O$ 称为极性分子在外电场中的取向能，即

$$\epsilon_O=\vec{\mu}\cdot\vec{\mathscr{F}}=-\mu\mathscr{F}\cos\theta$$

而外电场 $\vec{\mathscr{F}}$ 的方向显与图 9-2 中的 $z$ 坐标轴平行，分子的轴 AB 和偶极矩 $\vec{\mu}$ 则与外电场 $\vec{\mathscr{F}}$ 和 $z$ 坐标轴交成 $\theta$ 角. 这样，双原子分子的能量函数当为

$$\epsilon=\left[\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\right]+\left[\frac{1}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)-\mu\mathscr{F}\cos\theta\right]$$
$$+\left[\frac{1}{2\mu}p_\xi^2+\frac{1}{2}f\xi^2\right]$$

现在我们要求算这个气体在温度 $T$°K 下的分布函数 $n(\theta)$，而这个分布函数可以给

出气体中分布在 $\theta$ 坐标间隔 $\theta\to\theta+\mathrm{d}\theta$ 中的分子数 $n(\theta)\mathrm{d}\theta$.

根据前面的析因子原理，我们不难在相空间中给出分布在间隔 $\theta\to\theta+\mathrm{d}\theta,\varphi\to\varphi+\mathrm{d}\varphi,\mathrm{p}_\theta\to\mathrm{p}_\theta+\mathrm{dp}_\theta$ 和 $\mathrm{p}_\varphi\to\mathrm{p}_\varphi+\mathrm{dp}_\varphi$ 中的分子数

$$n(\theta,\varphi,\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{dp}_\theta\,\mathrm{dp}_\varphi = N\cdot\frac{\left[\frac{1}{h^2}\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{dp}_\theta\,\mathrm{dp}_\varphi\right]\mathrm{e}^{-(\epsilon_\mathrm{R}+\epsilon_\mathrm{O})/kT}}{Q_{\mathrm{R,O}}}$$

式中涉及的配分函数

$$\begin{aligned}
Q_{\mathrm{R,O}} &= \frac{1}{h^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{-(\epsilon_\mathrm{R}+\epsilon_\mathrm{O})/kT}\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{dp}_\theta\,\mathrm{dp}_\varphi \\
&= \frac{1}{h^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{-\left[\frac{1}{2I}\left(\mathrm{p}_\theta^2+\frac{\mathrm{p}_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)-\mu\mathscr{F}\cos\theta\right]/kT}\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{dp}_\theta\,\mathrm{dp}_\varphi \\
&= \frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{p}_\theta^2/2IkT}\mathrm{dp}_\theta\int_0^{\pi}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{p}_\varphi^2/2I(\sin^2\theta)kT}\mathrm{dp}_\varphi\right]\mathrm{e}^{\mu\mathscr{F}\cos\theta/kT}\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{4\pi^2IkT}{h^2}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mu\mathscr{F}\cos\theta/kT}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{4\pi^2IkT}{h^2}\left[-\frac{kT}{\mu\mathscr{F}}\int_{\theta=0}^{\theta=\pi}\mathrm{e}^{\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\cos\theta\right)}\mathrm{d}\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\cos\theta\right)\right] \\
&= \frac{4\pi^2IkT}{h^2}\left[\frac{kT}{\mu\mathscr{F}}\left(\mathrm{e}^{+\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}}-\mathrm{e}^{-\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}}\right)\right] \\
&= \frac{8\pi^2IkT}{h^2}\cdot\frac{\sinh\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)}{\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)} = Q_\mathrm{R}Q_\mathrm{O}
\end{aligned}$$

式中 $Q_\mathrm{O}$ 为分子的取向能给出的配分函数因子，即

$$Q_\mathrm{O} = \frac{\sinh\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)}{\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)}$$

而若不计较分子的坐标 $\varphi$ 和动量 $\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi$ 时，分布在间隔 $\theta\to\theta+\mathrm{d}\theta$ 内的分子数当为

$$\begin{aligned}
n(\theta)\mathrm{d}\theta &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{2\pi}n(\theta,\varphi,\mathrm{p}_\theta,\mathrm{p}_\varphi)\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{dp}_\theta\,\mathrm{dp}_\varphi\right]\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{N}{Q_{\mathrm{R,O}}}\left[\frac{1}{h^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-(\epsilon_\mathrm{R}+\epsilon_\mathrm{O})/kT}\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{dp}_\theta\,\mathrm{dp}_\varphi\right]\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{N}{Q_\mathrm{O}}\cdot\left[\frac{1}{2}\mathrm{e}^{\mu\mathscr{F}\cos\theta/kT}\sin\theta\right]\mathrm{d}\theta
\end{aligned}$$

不难论证，在多原子分子的场合下，也可得出同一结果，而 $\theta$ 为多原子分子的偶极矩 $\vec{\mu}$ 与外电场 $\vec{\mathscr{F}}$ 或 $z$ 坐标轴交成的角.

根据上面得出的分布函数，我们可以按下式求算极性气体在电场方向上表现的总偶极矩：

$$N\bar{\mu} = \int_0^{\pi}[\mu\cos\theta]n(\theta)\,\mathrm{d}\theta = \frac{N\mu}{2Q_{\mathrm{O}}}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\cos\theta}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{d}\theta$$

现令

$$y = \frac{\mu\mathscr{F}}{kT}$$

则上式给出

$$\begin{aligned}
N\bar{\mu} &= \frac{N\mu}{2Q_{\mathrm{O}}}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{y\cos\theta}\sin\theta\,\cos\theta\,\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{N\mu}{2Q_{\mathrm{O}}}\int_0^{\pi}\frac{\partial}{\partial y}[\mathrm{e}^{y\cos\theta}\sin\theta]\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{N\mu}{2Q_{\mathrm{O}}}\cdot\frac{\partial}{\partial y}\left[\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{y\cos\theta}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\right] \\
&= \frac{N\mu}{2Q_{\mathrm{O}}}\cdot\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{2\sinh y}{y}\right] \\
&= \frac{N\mu}{Q_{\mathrm{O}}}\cdot\frac{y\cdot\cosh y-\sinh y}{y^2}
\end{aligned}$$

式中取向配分函数因子为

$$Q_{\mathrm{O}} = \frac{\sinh\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)}{\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)} = \frac{\sinh y}{y}$$

最后得出

$$N\bar{\mu} = N\mu\left[\coth y-\frac{1}{y}\right] = N\mu L(y)$$

式中函数

$$L(y) = \coth y - \frac{1}{y}$$

称为郎之万(Langevin)函数(1905).这个函数可以展开如下:

$$\begin{aligned}
L(y) &= \frac{\mathrm{e}^{y}+\mathrm{e}^{-y}}{\mathrm{e}^{y}-\mathrm{e}^{-y}}-\frac{1}{y} = \frac{1+\frac{1}{2}y^2+\frac{1}{24}y^4+\cdots}{y+\frac{1}{6}y^3+\frac{1}{120}y^5+\cdots}-\frac{1}{y} \\
&= \frac{1}{y}\left[\left(1+\frac{1}{2}y^2+\frac{1}{24}y^4+\cdots\right)\right. \\
&\qquad \left.\times\left(1-\frac{1}{6}y^2-\frac{1}{120}y^4+\frac{1}{36}y^4-\cdots\right)-1\right] \\
&= \frac{1}{y}\left[\left(1+\frac{1}{3}y^2-\frac{1}{45}y^4+\cdots\right)-1\right] \\
&= \frac{1}{3}y-\frac{1}{45}y^3+\cdots
\end{aligned}$$

而不难验证，在一般条件下，$y=\frac{\mu\mathscr{F}}{k\mathrm{T}}\ll 1$，从而得出

$$L(y) \doteq \frac{1}{3}y$$

这样，可以得出德拜公式(1912)

$$N\bar{\mu} = \frac{N\mu^2\mathscr{F}}{3kT}$$

或

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2\mathscr{F}}{3kT}$$

上式给出气体中每个分子在电场方向上表现的平均偶极矩，而分子的取向极化率则为

$$\alpha_{\mathrm{O}} = \frac{\mu^2}{3kT}$$

这个公式很重要，它可以进一步在克劳修斯-莫索替(Clausius-Mosotti)局部电场公式的基础上给出克劳修斯-莫索替-德拜方程：

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3}\cdot\frac{N}{V}\left(\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_1\right)$$

式中 $\varepsilon$ 为气体的介电常数，$V$ 为体积，而 $\alpha_1$ 为气体分子的感生极化率.

我们也可以考虑一个由 $N$ 个磁矩为 $\mu$ 的分子组成的气体，它们在强度为 $\mathscr{H}$ 的外磁场中，给出经典分布函数

$$n(\theta) = \frac{N}{Q_{\mathrm{O}}}\left[\frac{1}{2}\mathrm{e}^{\mu\mathscr{H}\cos\theta/kT}\sin\theta\right]$$

式中

$$Q_{\mathrm{O}} = \frac{\sinh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)}{\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)}$$

最后，我们可以得出，气体的克分子顺磁化率为

$$\tilde{\chi} = \frac{N_{\mathrm{O}}\mu^2}{3kT}$$

这个公式称为居里-郎之万(Curie-Langevin)公式.

### 11-3　能级分布数和平衡常数

我们已经明确，在独立子体系的最可几分布或玻耳兹曼分布中，组成体系的子是按照有效容量分配给子的各个能级的. 根据这个原理，我们可以求算体系的能级分布数. 实际上，最可几分布中的分配原理，如果予以推广，也可以帮助我们求算气体反应的平衡常数.

1. 正-氢和仲-氢的转化

我们可以考虑正-氢和仲-氢的转化：



$$p\text{-}H_2 \rightleftharpoons o\text{-}H_2$$

现设在温度 $T$°K 下于体积为 $V$ 的容器中盛放 $N$ 个氢分子，其中分布在反平行核自旋状态和量子数 $J=0,2,4,\cdots$ 的转动能级上的分子是仲-氢分子，而分布在平行核自旋状态和 $J=1,3,5,\cdots$ 的转动能级上的是正-氢分子. 正-氢和仲-氢分子的平动、振动以及电子运动等的能级并无不同，而它们的核自旋-转动状态的状态和或有效容量分别为

$$(Q_{R,N})_{o\text{-}H_2} = 3 \times \sum_{J=1,3,5,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

和

$$(Q_{R,N})_{p\text{-}H_2} = 1 \times \sum_{J=0,2,4,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}$$

而氢分子的核自旋-转动状态的状态和或有效容量为

$$(Q_{R,N})_{H_2} = (Q_{R,N})_{o\text{-}H_2} + (Q_{R,N})_{p\text{-}H_2}$$

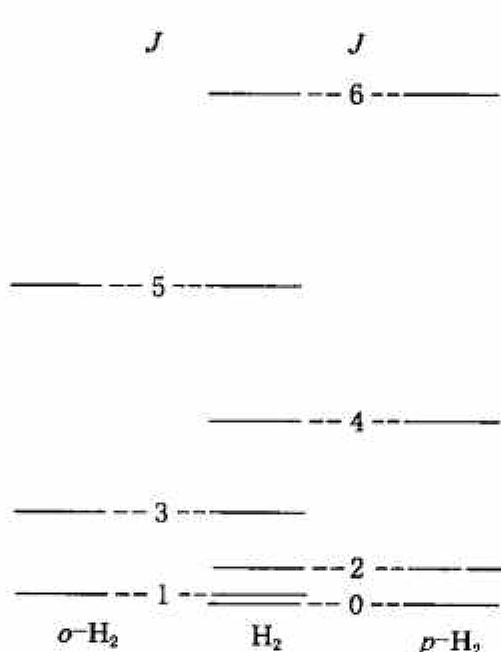



图 11-1 正-氢、仲-氢和氢分子的核自旋-转动状态示意图

图 11-1 中示意正-氢、仲-氢和氢分子的各个核自旋-转动状态.

按照最可几分布中的分配原理，我们可以给出容器中正-氢和仲-氢分子数 $(N)_{o\text{-}H_2}$ 和 $(N)_{p\text{-}H_2}$ 如下：

$$(N)_{o\text{-}H_2} = N \cdot \frac{(Q_{R,N})_{o\text{-}H_2}}{(Q_{R,N})_{H_2}}$$

$$(N)_{p\text{-}H_2} = N \cdot \frac{(Q_{R,N})_{p\text{-}H_2}}{(Q_{R,N})_{H_2}}$$

而上述转化的平衡常数为

$$K_{N^*} = \frac{(N^*)_{o\text{-}H_2}}{(N^*)_{p\text{-}H_2}} = \frac{(N)_{o\text{-}H_2}}{(N)_{p\text{-}H_2}} = \frac{(Q_{R,N})_{o\text{-}H_2}}{(Q_{R,N})_{p\text{-}H_2}} = \frac{3 \times \sum\limits_{J=1,3,5,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}}{1 \times \sum\limits_{J=0,2,4,\cdots} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}}$$

式中 $N^*$ 代表单位体积中的分子数. 对这个转化来说，平衡常数

$$K_P = \frac{(P)_{p\text{-}H_2}}{(P)_{o\text{-}H_2}} = \frac{(N)_{p\text{-}H_2} \cdot \frac{kT}{V}}{(N)_{o\text{-}H_2} \cdot \frac{kT}{V}} = K_{N^*} = K_N$$

图 11-2 中示出这两个平衡常数随温度 $T$°K 递变的情况.

2. 氢分子的离解

我们也可以进一步考虑氢分子的分解反应：



$$H_2 \rightleftharpoons H + H$$

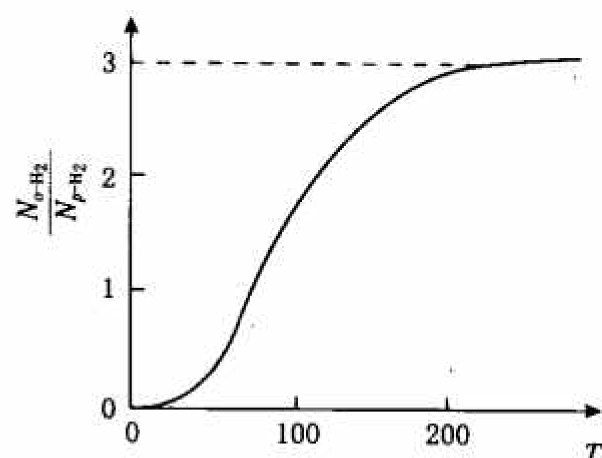



图 11-2　转化 $p\text{-}H_2 \rightleftharpoons o\text{-}H_2$ 的平衡常数的温度曲线

现设在温度 $T$°K下于体积为 $V$ 的容器中盛放 $N$ 个氢分子，而当体系达成化学平衡时，容器中的 $H_2$ 分子和 H 原子数设各为 $(N)_{H_2}$ 和 $(N)_H$. 图 11-3 示出两个氢原子的能级图. 从图中可见，作为一个 $H_2$ 分子存在时，这两个氢原子可以享用的有效容量为 $(Q_0)_{H_2}$，而作为一对独立的 H 原子存在时，它们可以享用的有效容量当为

$$(Q_0)_{H+H} e^{-D_{H_2}/kT} = \frac{1}{2}(Q_0)_H (Q_0)_H e^{-D_{H_2}/kT}$$

$$= \frac{1}{2}(Q_0)_H^2 e^{-D_{H_2}/kT}$$

式中 $(Q_0)_{H_2}$，$(H_0)_{H+H}$ 和 $(Q_0)_H$ 各为 $H_2$ 分子、一对独立的 H 原子（H+H）和 H 原子的配分函数，能量标度的零点分别取在它们的基态上，而 $D_{H_2}$ 代表 $H_2$ 分子的离解能，即 $D_{H_2} = 2(\varepsilon_1)_H - (\varepsilon_1)_{H_2}$.

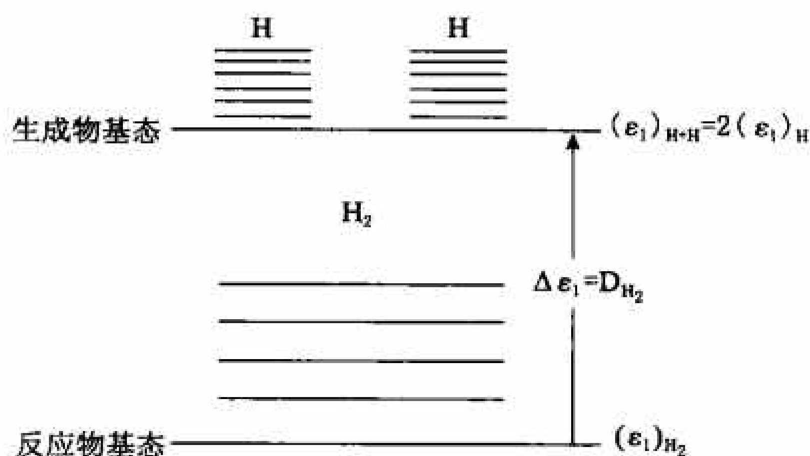



图 11-3　一对氢原子（H+H）的能级示意图

容器中原来有 $N$ 个 $H_2$ 分子，它们在达成化学平衡的进程中会给出 $(N)_H$ 个独立的 H 原子和 $(N)_{H_2}$ 个 $H_2$ 分子. 其中 $(N)_H$ 个独立的 H 原子相当于

$$(N)_{H+H} = \frac{1}{2}(N)_H[(N)_H - 1] \doteq \frac{1}{2}(N)_H^2$$

对独立的 H 原子（H+H）. 这样，根据最可几分布中的分配原理，容器中的 $H_2$ 分子数当为

$$(N)_{H_2} = [(N)_{H_2} + (N)_{H+H}] \frac{(Q_0)_{H_2}}{(Q_0)_{H_2} + \frac{1}{2}(Q_0)_H^2 e^{-D_{H_2}/kT}}$$

而容器中的独立的 H 原子对(H+H)的数目当为

$$(N)_{H+H} = \frac{1}{2}(N)_H^2 = [(N)_{H_2} + (N)_{H+H}] \frac{\frac{1}{2}(Q_0)_H^2 e^{-D_{H_2}/kT}}{(Q_0)_{H_2} + \frac{1}{2}(Q_0)_H^2 e^{-D_{H_2}/kT}}$$

从而我们可以给出上述反应的平衡常数

$$K_{N^*} = \frac{(N^*)_H^2}{(N^*)_{H_2}} = \frac{(Q_0^*)_H^2}{(Q_0^*)_{H_2}} e^{-D_{H_2}/kT}$$

式中 $N^*$ 代表单位体积中的子数,而 $Q_0^*$ 代表平动在单位体积中的子的配分函数.反应的另一个平衡常数为

$$K_P = \frac{(P)_H^2}{(P)_{H_2}} = \frac{\left[(N)_H \cdot \frac{kT}{V}\right]^2}{\left[(N)_{H_2} \cdot \frac{kT}{V}\right]} = \frac{\left[(Q_0)_H \cdot \frac{kT}{V}\right]^2}{\left[(Q_0)_{H_2} \cdot \frac{kT}{V}\right]} e^{-D_{H_2}/kT}$$

配分函数 $(Q_0)_H$ 和 $(Q_0)_{H_2}$ 可以表达成

$$(Q_0)_H = \left[V\left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right](Q_I)_H$$

和

$$(Q_0)_{H_2} = \left[V\left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right](Q_I)_{H_2}$$

式中 $(Q_I)_H$ 和 $(Q_I)_{H_2}$ 代表 H 原子和 $H_2$ 分子的内部运动的配分函数,能量标度零点仍选在它们内部运动的基态上.而前面的分布函数和平衡常数涉及的内部运动形式有转动、振动和电子运动.现在定义

$$(Q^\circ_0)_H = \left[RT\left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right](Q_I)_H$$

和

$$(Q^\circ_0)_{H_2} = \left[RT\left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right](Q_I)_{H_2}$$

各为 H 原子和 $H_2$ 分子的标准配分函数.不难指出,标准配分函数代表的是压力为一个大气压和子数为 $N_。$ 的气体中的一个离域子的配分函数.这样,前面的平衡常数可以表达为

$$K_P = \frac{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_{\mathrm{H}}}{N_{\mathrm{O}}}\right]^2}{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_{\mathrm{H_2}}}{N_{\mathrm{O}}}\right]} e^{-D_{\mathrm{H_2}}/kT}$$

在第五章中，我们将从分子的配分函数联系气体的热力学函数，然后将在第六章中对气体反应平衡常数的计算，进行系统的讨论.

双原子分子的配分函数为

$$Q_0 = \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right]\left[(1-e^{-h\nu/kT})^{-1}\right]$$

非直线型 $n$ 原子分子的配分函数为

$$Q_0 = \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[\frac{\pi^{\frac{1}{2}}(8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}}(I_{\mathrm{A}}I_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{C}})^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}\right]\left[\prod_{i=1}^{3n-6}(1-e^{-h\nu_i/kT})^{-1}\right]$$

而直线型 $n$ 原子分子的配分函数为

$$Q_0 = \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left[\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right]\left[\prod_{i=1}^{3n-5}(1-e^{-h\nu_i/kT})^{-1}\right]$$

其中直线转子和刚性转子的配分函数是在本章中得出的. 分子运动自由度的分析以及配分函数析因子性质的揭示和利用，是取得双原子和多原子分子配分函数以及有关分布函数的重要步骤.

在推引双原子和多原子气体的分布函数时，我们也认真地利用了最可几分布中的分配原理.

在这四章中所进行的准备工作的基础上，我们现在可以进入以联系配分函数与热力学函数以及在微观水平上阐明和继承热力学第二定律为主要内容的第五章了.

## 习　题

Ⅳ-1　请论证，在双原子分子的重心被固定在空间的一个定点上和分子具有完全的刚性的场合下，它相当于一个不能进行平动和振动的直线转子，并请推引这个直线转子的能量函数

$$\epsilon_{\mathrm{R}} = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

Ⅳ-2　下面给出若干双原子分子在振动基态上时的平均核间距离 $r_0$ 和振动的基本频率：

| 双原子分子 | $r_0$(Å) | $\nu/c$(厘米$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0.751 | 4395 |
| $N_2$ | 1.097 | 2360 |
| $O_2$ | 1.211 | 1580 |
| CO | 1.131 | 2170 |
| NO | 1.154 | 1904 |
| HCl | 1.264 | 2990 |
| HBr | 1.432 | 2650 |
| HI | 1.615 | 2310 |
| $I_2$ | 2.668 | 214 |

请从上表中选取二、三种双原子分子，求算它们的转动惯量、转动特征温度和振动特征温度.

Ⅳ-3* 何谓直线转子的非刚性？它对转子的能谱产生什么影响？何谓转子的非谐性？它对振子的能谱产生什么影响？在莫尔斯(Morse)位能函数 $\mathscr{V}(r)=D_e[1-e^{-a(r-r_e)}]^2$ 的基础上，我们可以得出双原子分子的振动-转动能谱公式

$$\frac{\varepsilon(\nu,J)}{hc}=\omega_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)-\omega_e x_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2+\mathscr{B}_e J(J+1)$$
$$-\mathscr{D}_e J^2(J+1)^2-\alpha_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)J(J+1)$$

式中

$$\omega_e=\frac{a}{2\pi_c}\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$$
$$x_e=\frac{hc\omega_e}{4D_e}$$
$$\mathscr{B}_e=\frac{h}{8\pi^2 c\mu r_e^2}$$
$$\mathscr{D}_e=\frac{h^3}{128\pi^6\mu^3 r_e^6\omega_e^2 c^3}$$
$$\alpha_e=\frac{3h^2\omega_e}{16\pi^2\mu r_e^2 D_e}\left(\frac{1}{ar_e}-\frac{1}{a^2 r_e^2}\right)$$

请对上式中各个修正项的来历和作用有所说明.[参阅 Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules(1950), 103, 91 和 106 页；Pauling and Wilson, Introduction to Quantum Mechanics (1935), 274 页.]

Ⅳ-4 请验证，双原子分子 $H_2$，HD 和 $D_2$ 的转动惯量成 3:4:6 之比，而它们的转动特征温度则成 4:3:2 之比.双原子分子 $H_2$，HD 和 $D_2$ 的基本振动频率，若以 $\omega_e=\nu/c$ 计各为 4395，3817 和 3118 厘米$^{-1}$，请验证和阐明，这些基本频率当成 $2:\sqrt{3}:\sqrt{2}$之比.

Ⅳ-5 请求算双原子分子 $H_2$，$N_2$，NO 和 HI 在 300°K 下的转动配分函数 $Q_R$ 和振动配分函数 $(Q_0)_V$，这些数值代表什么？有没有量纲？

Ⅳ-6* 请根据欧勒-麦克老林(Euler-Maclaurin)求和公式

$$\sum_{J=m}^{n} f(J) = \int_m^n f(x)\mathrm{d}x + \frac{1}{2}[f(m)+f(n)] - \frac{1}{12}[f'(m)-f'(n)] + \frac{1}{720}[f'''(m)-f'''(n)] - \cdots$$

求算直线转子的配分函数

$$Q_R = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_R/T}$$

并验证下列结果：

$$Q_R = \frac{T}{\Theta_R}\left[1+\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{\left(\frac{T}{\Theta_R}\right)}+\frac{1}{15}\cdot\frac{1}{\left(\frac{T}{\Theta_R}\right)^2}+\cdots\right]$$

最后请分析，在什么条件下我们可以应用经典配分函数 $Q_R=\frac{T}{\Theta_R}$，而误差不超过 1%.

Ⅳ-7* 请论证，在核波函数中，振动波函数 $\psi_v(a,b)$ 总是对称的，而转动波函数 $\psi_R(a,b)$ 之对称与否，当视转动状态的量子数 $J$ 是否为偶数[参阅 Heitler, Elementary Wave Mechanics (1956), 118 页.]

Ⅳ-8 下面给出若干同位素的核自旋：

| 同位素 | $H^1$ | $H^2$ | $N^{14}$ | $N^{15}$ | $O^{16}$ | $O^{17}$ | $F^{19}$ | $Cl^{35}$ | $Cl^{37}$ | $I^{127}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 核自旋数 $I$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{5}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ |

请为有关的十种同核双原子分子回答下列问题.

(1) 哪些同核双原子分子具有对称的核波函数？哪些具有反对称的核波函数？

(2) 这些同核双原子分子各有几个核自旋状态？其中正态和仲态各有几个？正态与仲态各与怎样的转动状态结合在一起？

Ⅳ-9* 核自旋数为 $I$ 的核拥有 $g=2I+1$ 个自旋状态，则请论证，有关的同核双原子分子当拥有 $g^2$ 个核自旋状态，而其中当有 $\frac{1}{2}g(g+1)$ 个正态和 $\frac{1}{2}g(g-1)$ 个仲态.

Ⅳ-10* 一氧化氮分子的电子基态和第一激发态间的能量差距约为

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0.015 \text{ 电子伏特或 } 356 \text{ 卡}\cdot\text{克分子}^{-1}$$

它们的简并度都为 $\omega_1=\omega_2=2$，从而可以给出，NO 分子的电子配分函数为

$$Q_E = 2 + 2e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

请根据这个函数验证，在温度 $T=20\rightarrow300$°K 的区间内，一氧化氮气的比热公式当为

$$\tilde{C}_V = \frac{5}{2}R + \frac{\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)^2 R}{(1+e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}})(1+e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}})}$$

而比热曲线在 $T=74$°K 处有一个极大值，并请阐明这一类极大的起因. [参阅 Eucken and d'Or, Gott. Nachr. (1932), 107 页.]

Ⅳ-11 下面给出一系列非直线型分子的旋转动作群和对称数：

请对这些结论逐一验明，并总结对称数的求算方法.[参阅　唐有祺，结晶化学(1957)，33-35.]

| 分子 | 旋转动作群 | 对称数 |
|---|---|---|
| $CH_4$ | T23 | 12 |
| (苯环) | $D_6$622 | 12 |
| $BF_3$ | $D_3$32 | 6 |
| $NH_3$ | $C_3$3 | 3 |
| $CH_3D$ | $C_3$3 | 3 |
| Br—(苯环)—Br | $D_2$222 | 4 |
| (苯环)—Br —Br | $C_2$2 | 2 |
| $H_2O$ | $C_2$2 | 2 |
| $CH_2D_2$ | $C_2$2 | 2 |
| HDO | $C_1$1 | 1 |

Ⅳ-12　在水分子中，O—H 键的键长为 0.97Å，键角 H—O—H 为 105°. 请按照图 10-1 中的主轴系求算 $H_2O$ 分子的转动惯量组元 $I_{XX}^{\circ}, I_{YY}^{\circ}, I_{ZZ}^{\circ}, I_{XY}^{\circ}, I_{YZ}^{\circ}$ 和 $I_{ZX}^{\circ}$. [答案：$I_{XX}^{\circ}, I_{YY}^{\circ}, I_{ZZ}^{\circ}=1.921, 2.947, 1.024\times10^{-40}$ 克·厘米$^2$，$I_{XY}^{\circ}=I_{YZ}^{\circ}=I_{ZX}^{\circ}=0$]

Ⅳ-13　在氨分子中，N—H 键的键长为 1.014Å，键角 H—N—H 为 106°47′.

(1) 请验证，氨分子三角锥体的高为 0.381Å，底面的边长为 1.628Å，而垂线与三个棱交成角 67°58′.

(2) 请求算氨分子的转动惯量组元 $I_A, I_B, I_C$.

(3) 请援用氨分子的键长和键角求算 $ND_3$ 分子的转动惯量组元.

Ⅳ-14　在正四面体构型的甲烷分子中，C—H 键的键长为 1.093Å，三个互相垂直的四重反轴是它的三个主轴，则请求算甲烷分子的转动惯量.

Ⅳ-15　顺式 1,2-二氯乙烯分子的三个主轴应该怎样选取？现设它的转动惯量的三个主组元的乘积为$(I_A I_B I_C)_{顺}$. 现在再考虑反式 1,2-二氯乙烯分子，今取 $Z$ 轴与分子平面垂直，$X$ 轴通过 C=C，则请论证，反式分子转动惯量的三个主组元的乘积为

$$(I_A I_B I_C)_{反}=(I_{XX}I_{YY}I_{ZZ})\left[1-\left(\frac{I_{XY}}{I_{XX}}\cdot\frac{I_{XY}}{I_{YY}}\right)\right]$$

式中 $I_{XX}, I_{YY}, I_{ZZ}$ 和 $I_{XY}$ 为反式分子转动惯量的组元.

Ⅳ-16　水和二氧化碳分子各有几个转动和振动自由度？请写出这两种分子的配分函数. 在求

算这些配分函数时，我们需要哪些有关 $H_2O$ 和 $CO_2$ 分子的数据，并请给出这些数据. $H_2O$ 和 $CO_2$ 气在经典场合下会给出怎样的比热数值？而在室温下又会给出怎样的比热值？

Ⅳ-17　请为非直线型多原子分子引出比热公式

$$\widetilde{C}_P = 4R + R\sum_{i=1}^{3n-6}\left\{\frac{\frac{1}{2}\frac{(\Theta_V)_i}{T}}{\sinh\left[\frac{1}{2}\frac{(\Theta_V)_i}{T}\right]}\right\}^2$$

氨分子的六个振动方式的特征温度各为 $(\Theta_V)_1 = 1360$，$(\Theta_V)_2 = (\Theta_V)_3 = 2330$，$(\Theta_V)_4 = 4780$ 和 $(\Theta_V)_5 = (\Theta_V)_6 = 4880$，请按下表中各个温度求算氨的比热数据，并与表中的实验值进行对比.

| $T$°K | 243 | 273 | 303 | 343 | 383 | 423 | 796 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\widetilde{C}_P/R$ | 4.14 | 4.22 | 4.31 | 4.45 | 4.60 | 4.75 | 5.9 |

Ⅳ-18　请利用非直线型多原子的配分函数论证能量均分定律.

Ⅳ-19　单原子分子相当于一个没有转动惯量的刚性转子，它的转动配分函数值是多少？能不能从刚性转子的公式直接得出？直线转子相当于这样的一个刚性转子，它的转动惯量组元为 $I_A = I_B$，$I_C = 0$，直线转子的转动配分函数能不能直接从刚性转子的公式中得出？请从配分函数的析因子性质阐明上述公式在此所表现的佯谬.

Ⅳ-20　下表给出对应于一个运动自由度的配分函数因子：

| 对应于一个运动自由度的配分函数因子 | 数量级 | 温度依赖关系 |
|---|---|---|
| 平动 $f_{Tr}$ | $10^8 - 10^9$ | $T^{\frac{1}{2}}$ |
| 转动 $f_R$ | $10^1 - 10^2$ | $T^{\frac{1}{2}}$ |
| 振动 $f_V$ | $10^0 - 10^1$ | $T^0 - T^1$ |

请设法验证表中的结果.

Ⅳ-21*　请推引图 10-2 中四个笛卡儿坐标系之间的换算公式：

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{i}' \\ \boldsymbol{j}' \\ \boldsymbol{k}' \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{i}' \\ \boldsymbol{j}' \\ \boldsymbol{k}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{i}'' \\ \boldsymbol{j}'' \\ \boldsymbol{k}'' \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{i}'' \\ \boldsymbol{j}'' \\ \boldsymbol{k}'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{I} \\ \boldsymbol{J} \\ \boldsymbol{K} \end{pmatrix}$$

Ⅳ-22*　现设固定在分子中的笛卡儿坐标系 $X, Y, Z$ 与主轴系 $X^\circ, Y^\circ, Z^\circ$ 都以分子的重心为原点，请论证下列三个数学结论，并请联系分子的转动惯量问题阐述它们的意义.

(1) 坐标系 $X, Y, Z$ 与主轴系 $X^\circ, Y^\circ, Z^\circ$ 之间的坐标换算公式可以纳入下列形式：

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^\circ \\ Y^\circ \\ Z^\circ \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} X^\circ \\ Y^\circ \\ Z^\circ \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} X^\circ \\ Y^\circ \\ Z^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & c_{31} \\ c_{12} & c_{22} & c_{32} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = c^{-1} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

而其中

$$c^{-1}c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & c_{31} \\ c_{12} & c_{22} & c_{32} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(2) 分子的转动惯量方阵即为对称方阵，就一定可以变换成一个对角方阵如下：

$$\begin{pmatrix} I^\circ_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & I^\circ_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & I^\circ_{ZZ} \end{pmatrix} = c^{-1} \begin{pmatrix} I_{XX} & -I_{XY} & -I_{ZX} \\ -I_{XY} & I_{YY} & -I_{YZ} \\ -I_{ZX} & -I_{YZ} & I_{ZZ} \end{pmatrix} c$$

或

$$I^\circ = c^{-1} I c$$

(3) 在对称转动惯量方阵还原为对角方阵时，方阵的行列式不变，即

$$\begin{vmatrix} I^\circ_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & I^\circ_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & I^\circ_{ZZ} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} I_{XX} & -I_{XY} & -I_{ZX} \\ -I_{XY} & I_{YY} & -I_{YZ} \\ -I_{ZX} & -I_{YZ} & I_{ZZ} \end{vmatrix}$$

[提示：方阵乘积的行列式等于方阵的行列式的乘积，即 $\det(\boldsymbol{AB}=\det\boldsymbol{A}\det\boldsymbol{B}$]

Ⅳ-23* 根据图 10-1 中 $H_2O$ 分子的主轴系与它对称元素系的关系，请论证下列结论，并请阐明它们的意义.

(1) 按分子二重轴旋转 $\pi$ 的动作和按分子的两个镜面反映的动作可以分别利用下列方阵表达出来：

$$O_Z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$O_{M_X} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$O_{M_Y} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(2) 分子的转动惯量方阵

$$I = \begin{pmatrix} I_{XX} & -I_{XY} & -I_{ZX} \\ -I_{XY} & I_{YY} & -I_{YZ} \\ -I_{ZX} & -I_{YZ} & I_{ZZ} \end{pmatrix}$$

应在下列变换中不变：

$$\boldsymbol{O}_Z^{-1}\boldsymbol{I}\boldsymbol{O}_Z = \boldsymbol{I}$$

$$\boldsymbol{O}_{M_X}^{-1}\boldsymbol{I}\boldsymbol{O}_{M_X} = \boldsymbol{I}$$

$$\boldsymbol{O}_{M_Y}^{-1}\boldsymbol{I}\boldsymbol{O}_{M_Y} = \boldsymbol{I}$$

从而并可得出

$$I_{XY} = I_{YZ} = I_{ZX} = 0$$

Ⅳ-24* 根据图 10-1 中 $NH_3$ 分子的主轴系与它对称元素系的关系，请论证下列结论，并请阐明它们的意义.

(1) 按分子的三重轴旋转 120°的动作可以通过下列方阵表达出来：

$$\boldsymbol{O}_Z = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(2) 分子的转动惯量方阵

$$\boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} I_{XX} & -I_{XY} & -I_{ZX} \\ -I_{XY} & I_{YY} & -I_{YZ} \\ -I_{ZX} & -I_{YZ} & I_{ZZ} \end{pmatrix}$$

应在下列变换中不变：

$$\boldsymbol{O}_Z^{-1}\boldsymbol{I}\boldsymbol{O}_Z = \boldsymbol{I}$$

从而并可得出

$$I_{XY} = I_{YZ} = I_{ZX} = 0$$

Ⅳ-25* 请论证，如果一个非直线型多原子分子的振动能量函数可以写成

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{3n-6}\left(\frac{1}{2\mu_i}p_{\xi_i}^2 + \frac{1}{2}f_i\xi_i^2\right)$$

时，它的哈密顿算符当为

$$[H] = \sum_{i=1}^{3n-6}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\frac{\partial^2}{\partial\xi_i^2} + \frac{1}{2}f_i\xi_i^2\right)$$

而它的波动方程$[H]\psi = E\times\psi$当给出振动能谱

$$E_V = \sum_{i=1}^{3n-6}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i$$

式中

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_i}{\mu_i}}$$

Ⅳ-26* 在处理 $n$ 原子分子的振动时，我们可以得出一个 $3n$ 次的久期方程. 请论证，在非直线型分子的场合下，这个久期方程给出的 $3n$ 个简正振动方式中有六个是相当于平动和转动的频率 $\nu=0$ 的振动方式，而在直线型分子的场合下，其中有五个是相当于平动和转动的振动方式. [参阅 Wilson, Decius and Cross, Molecular Vibrations (1955), 22 和 31 页.]

Ⅳ-27* 在多原子分子的第 $k$ 个简正振动方式中，简正坐标为

$$\xi_k = \xi_k^\circ \sin(2\pi\nu_k t + \delta_k)$$

请验证,各个原子在 $x,y,z$ 轴方向上的位移量为

$$\Delta x_\alpha = \beta_{(3\alpha-2),k}\sqrt{\frac{\mu_k}{m_\alpha}}\xi_k^\circ \sin(2\pi\nu_k t+\delta_k)$$

$$\Delta y_\alpha = \beta_{(3\alpha-1),k}\sqrt{\frac{\mu_k}{m_\alpha}}\xi_k^\circ \sin(2\pi\nu_k t+\delta_k)$$

$$\Delta z_\alpha = \beta_{3\alpha,k}\sqrt{\frac{\mu_k}{m_\alpha}}\xi_k^\circ \sin(2\pi\nu_k t+\delta_k)$$

$$\alpha = 1,2,\cdots,n$$

从而请验证,各个原子振动的频率和周相都是相同的,而它们的振幅和振动的方向却未必相同.

Ⅳ-28* 现在考虑 $CO_2$ 分子中三个原子只能在 $x$ 轴方向上进行运动.两个 O 原子的质量设为 $m_1$,它们的平衡位置的 $x$ 坐标设为 $a_1$ 和 $a_3$,C 原子的质量设为 $m_2$,平衡位置设为 $a_2$.在振动中,它们的坐标设各为 $x_1,x_2,x_3$,从而它们的位移量各为

$$\Delta x_1 = x_1 - a_1 = \frac{\mathrm{q}_1}{\sqrt{m_1}}$$

$$\Delta x_2 = x_2 - a_2 = \frac{\mathrm{q}_2}{\sqrt{m_2}}$$

$$\Delta x_3 = x_3 - a_3 = \frac{\mathrm{q}_3}{\sqrt{m_1}}$$

则分子的动能和位能函数当各为

$$\mathscr{T} = \frac{1}{2}[\dot{\mathrm{q}}_1^2+\dot{\mathrm{q}}_2^2+\dot{\mathrm{q}}_3^2]$$

和

$$\mathscr{V} = \frac{1}{2}f\left[\left(\frac{\mathrm{q}_1}{\sqrt{m_1}}-\frac{\mathrm{q}_2}{\sqrt{m_2}}\right)^2+\left(\frac{\mathrm{q}_2}{\sqrt{m_2}}-\frac{\mathrm{q}_3}{\sqrt{m_1}}\right)^2\right]$$

(1) 请立出久期方程,并请验证下列三个简正振动频率:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m_1}}$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu_2}},\ \mu_2 = \frac{m_1 m_2}{2m_1+m_2}$$

$$\nu_3 = 0$$

(2) 请验证,简化坐标 q 与简化简正坐标 $\mathscr{g}$ 间的换算式为

$$\begin{pmatrix}\mathrm{q}_1\\ \mathrm{q}_2\\ \mathrm{q}_3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{2m_1}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{m_2}} \\ 0 & -\sqrt{\frac{2\mu_2}{m_2}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{m_1}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{2m_1}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{m_2}}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathscr{g}_1\\ \mathscr{g}_2\\ \mathscr{g}_3\end{pmatrix}$$

两位移量 $\Delta x$ 与简化简正坐标 $\mathscr{g}$ 间的换算式为

$$\begin{pmatrix}\Delta x_1\\ \\ \Delta x_2\\ \\ \Delta x_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{\sqrt{2m_1}}, & \frac{1}{m_1}\sqrt{\frac{\mu_2}{2}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{m_1 m_2}}\\ 0 & -\frac{1}{m_2}\sqrt{2\mu_2} & \sqrt{\frac{\mu_2}{m_1 m_2}}\\ \frac{1}{\sqrt{2m_1}} & \frac{1}{m_1}\sqrt{\frac{\mu_2}{2}} & \sqrt{\frac{\mu_2}{m_1 m_2}}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}q_1\\ \\ q_2\\ \\ q_3\end{pmatrix}$$

(3) 请作图示出三种简正振动方式.

[参阅　Margenau and Murphy, The Mathematics of Physics and Chemistry(1943),283 页.]

Ⅳ-29　现在考虑一个极性双原子分子的振动-转动光谱.不考虑分子的非谐性和非刚性等复杂性时,我们可以给出,分子的振动-转动能谱为

$$\epsilon_{\mathrm{V,R}}=\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)h\nu_0+J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

而分子的振动-转动光谱的选律为 $\Delta\mathrm{v}=\pm1$ 和 $\Delta J=\pm1$.

(1) 请论证,在分子的振动-转动光谱中,与转动状态跃迁 $J-1\to J$ 和 $J\to J-1$ 相应的谱线的频率各为

$$\left.\begin{aligned}\nu_{+J}&=\nu_0+2J\cdot\frac{h^2}{8\pi^2 I}\\ \nu_{-J}&=\nu_0-2J\cdot\frac{h^2}{8\pi^2 I}\end{aligned}\right\},J=1,2,3,\cdots$$

并请在频率的横坐标上画出各个谱线的位置.

(2) 请论证,在室温下双原子气体中分布在量子数为 $J$ 的转动能级上的分子数当为

$$n(J)=N\cdot\left(\frac{\Theta_{\mathrm{R}}}{T}\right)(2J+1)\mathrm{e}^{-J(J+1)\Theta_{\mathrm{R}}/T}$$

式中转动特征温度 $\Theta_{\mathrm{R}}=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$,并请验证,这个函数在 $J=\frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta_{\mathrm{R}}}}-1\right)$ 处有一个极大值.

(3) 请论证,分子的振动-转动光谱线 $\nu_{+J}$ 或 $\nu_{-J}$ 的强度随 $n(J)$ 而增减,并请在 HCl 分子的光谱上验证这个扇形强度曲线.

[参阅　Rushbrooke, Statistical Mechanics (1949),113－119 页;Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules (1950), 55 页.]

Ⅳ-30　在外电场 $\mathscr{F}$ 的作用下,极性气体在单位体积中沿外电场方向产生的总有效偶极矩定义为极化度 $\mathscr{P}$,则可给出

$$\mathscr{P}=\frac{N\mathscr{E}}{V}\left(\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_1\right)$$

式中 $\mathscr{E}$ 为分子在气体中实际所受的电场,而克劳修斯-莫索替局部电场公式给出

$$\mathscr{E}=\mathscr{F}+\frac{4}{3}\pi\mathscr{P}$$

(1) 定义电化率 $K=\frac{\mathscr{P}}{\mathscr{F}}$,则请推引公式

$$\frac{3\kappa}{3+4\pi\kappa}=\frac{N}{V}\left(\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_1\right)$$

(2) 定义介电常数 $\varepsilon=\dfrac{C}{C_0}=1+4\pi\kappa$，则请引出克劳修斯-莫索替-德拜方程

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4}{3}\pi\cdot\frac{N}{V}\left(\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_1\right)$$

并请说明，这个方程有何应用？

Ⅳ-31 分子的偶极矩 $\mu$ 一般以德拜(D)或 $10^{-18}$ 静电单位·厘米计，则请论证，在一般的实验条件下，$\mu\mathscr{F}/kT\ll1$.

Ⅳ-32 根据取向配分函数 $Q_0=\sinh\left(\dfrac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)/\left(\dfrac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)$ 定义极性气体在外电场 $\mathscr{F}$ 中的取向能和取向比热为 $E_O=NkT^2\dfrac{\partial}{\partial T}\ln Q_O$ 和 $C_O=\dfrac{\partial E_O}{\partial T}$，则请验证下列结果：

(1) $E_O=-N_O\mathscr{F}\bar{\mu}$

(2) $\tilde{C}_O=R\left[\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)^2-\dfrac{1}{15}\left(\dfrac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)^4+\cdots\right]$

Ⅳ-33 现设组成气体的每个分子拥有 $n$ 个不成对电子，这样的分子的自旋磁矩当为

$$\mu=\sqrt{S(S+1)}(2\mu_B)=\sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

在强度为 $\mathscr{H}$ 的外磁场作用下，分子的自旋磁矩可在磁场中采取(2S+1)个取向，从而导致(2S+1)个能量不同的量子状态. 这些量子状态的能量为

$$\varepsilon_M(\mathscr{H})=2M\mu_B\mathscr{H},M=-S,-S+1,\cdots,S-1,S$$

式中 $M$ 称为磁量子数，而 $\mu_B$ 为玻尔(Bohr)磁子. 请对下面有关这个气体的各个结论和结果有所论证.

(1) 在没有外磁场时，分子的能级 $\varepsilon_j$ 拥有的量子状态数是 $(2S+1)\omega_j$，而在外磁场 $\mathscr{H}$ 的作用下，能级 $\varepsilon_j$ 分化为(2S+1)个磁能级，它们的简并度都为 $\omega_j$，而能量各为

$$\varepsilon+\varepsilon_M(\mathscr{H})=\varepsilon+2M\mu_B\mathscr{H},M=-S,-S+1,\cdots,S-1,S$$

(2) 在一克分子气体中，分布在磁量子数为 $M$ 的磁能级上的分子数当为

$$n(M,\mathscr{H})=N_\circ\cdot\frac{e^{-2M\mu_B\mathscr{H}/kT}}{Q_S}$$

式中自旋配分函数 $Q_S=\sum\limits_{M=-S}^{+S}e^{-2M\mu_B\mathscr{H}/kT}$

(3) 气体的克分子顺磁化率为

$$\tilde{\chi}=\frac{1}{\mathscr{H}}\sum_{M=-S}^{+S}n(M,\mathscr{H})[-M\cdot2\mu_B]$$

在一般实验条件下，$\mu_B\mathscr{H}/kT\ll1$，上式当给出

$$\tilde{\chi}=\frac{N_\circ\mu^2}{3kT}=n(n+2)\frac{N_\circ\mu_B^2}{3kT}$$

[提示：$\mu_B=\dfrac{e\hbar}{2mc}=0.927\times10^{-20}$ 厄·分子$^{-1}$·高斯$^{-1}$，$\sum\limits_{M=-S}^{+S}4M^2=\dfrac{4}{3}S(S+1)(2S+1)$]

Ⅳ-34 气体中极性分子的偶极矩向量 $\vec{\mu}$ 与外电场向量 $\vec{\mathscr{F}}$ 之间所交的角设为 $\theta$，则 $\theta$ 的区间当为 $0\to\pi$. 现在把气体中 $N$ 个极性分子的偶极矩向量 $\vec{\mu}$ 按照它们在气体中的取向集在一个点上，则每个向量指向一个半径为 $\mu$ 的球面.

(1) 请作图论证，当外电场 $\mathscr{F}=0$ 时，气体中分布在间隔 $\theta\to\theta+d\theta$ 中的分子数为

$$n(\theta,0)\mathrm{d}\theta = N \cdot \frac{2\pi(\mu\sin\theta)(\mu\mathrm{d}\theta)}{4\pi\mu^2} = N \cdot \frac{1}{2}(\sin\theta\mathrm{d}\theta)$$

（2）请论证，在外电场 $\mathscr{F}$ 的作用下气体中分布在间隔 $\theta\to\theta+\mathrm{d}\theta$ 中的分子数为

$$n(\theta,\mathscr{F})\mathrm{d}\theta = A(\sin\theta\mathrm{d}\theta)\mathrm{e}^{\mu\mathscr{F}\cos\theta/kT}$$

并请验证，式中的比例常数为

$$A = N \cdot \frac{\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}}{2\sinh\left(\frac{\mu\mathscr{F}}{kT}\right)}$$

Ⅳ-35　请为转化 $p\text{-}D_2 \rightleftharpoons o\text{-}D_2$ 引出求算平衡常数的公式，并为这个平衡常数给出低温和高温极限值.

Ⅳ-36　氧分子为拥有两个不成对电子的顺磁分子. 现在考虑古埃(Gouy)磁力天平的样品管中盛放 $T$°K的氧气，样品管的底部所受磁场的强度设为 $\mathscr{H}_1$，而顶部所受者为 $\mathscr{H}_2 \doteq 0$，则请推引平衡分布中样品管底部与顶部的氧气浓度的比值 $N_1^* / N_2^*$ 的公式.

［参阅　习题Ⅳ-33.］

# 第五章　熵、自由能和自由焓函数

在前面两章中，我们得出了求算分子配分函数的方法和结果．通过这样的配分函数，我们也得出了热力学体系的一系列分布函数．但在进一步利用这些配分函数之前，我们最好先在分子的配分函数与体系的热力学函数之间建立全面而有效的联系．因为这样，我们就可以在微观水平上阐明和继承热力学第二定律了．

在本章中，我们要通过玻耳兹曼关系(Planck，1906)

$$S = k\ln\Omega$$

去阐明熵的统计意义和熵增加原理的实质．为此，我们着重交待了从分子的配分函数求算体系的微观状态数和配分函数($\Phi$)的原理和结果．然后，我们将为等温体系论证两个从孤立体系的熵增加原理中派生出来的热力学原理．这就是等温等容体系的自由能减少原理和等温等压体系的自由焓减少原理．最后，我们将通过等温公式

$$F = -kT\ln\Phi$$

和适当的化学势等式处理若干化学平衡和相平衡的实例．

## §12　熵的统计意义

一个热力学体系如果不可能与它的周围交换能量和物质时，称为一个孤立体系．对实际问题中的一个实际体系来说，孤立体系是一个科学的抽象．我们都知道，这样的孤立体系都有趋向于热平衡、压力平衡和混和等等趋向性，而根据这些趋向，热力学总结出孤立体系的熵增加原理．

在这里我们将着重交待熵的统计意义，而在本章的§14中再回来讨论孤立体系的熵增加原理．

热力学第二定律给出，体系从状态(1)变成状态(2)时，作为一个状态函数的熵的变化为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}S = \int_{\substack{(1)\\(\text{可逆过程})}}^{(2)} \frac{\mathrm{d}q}{T}$$

从而为可逆过程给出

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q}{T}$$

而在不可逆过程中当给出

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}q}{T}$$

在这两个公式以及以后的公式中，$\mathrm{d}q$ 都是体系在一个状态微变中从外界吸进的热量. 在热力学中掌握熵的概念以至测计体系在状态变化中所产生的熵的变化等，依据的都是上面的公式.

热力学第一定律为体系的一个状态微变给出

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}q - \mathrm{d}W$$

式中 $\mathrm{d}E$ 是相应的能量微变，而 $\mathrm{d}W$ 是体系在这个微变中对它周围所做的功. 这里我们考虑的是一个可以与周围交换能量、而不能交换物质的体系. 这样的体系称为闭合体系. 而对闭合体系来说，也还有单相体系和多相体系以及单组分和多组分体系之分. 这样，闭合体系除体积等的改变外，也还可以在内部通过化学变化和相变等发生组成的改变. 而闭合体系对外所做的功则有体积功和其他形式的功，等等. 闭合体系，也像其他热力学体系那样，既可进行可逆过程，也可进行不可逆过程. 下面我们先考虑一个只能做体积功的闭合体系. 对这样的体系来说，一个可逆的微变当给出

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}S$$

$$\mathrm{d}W = P\mathrm{d}V$$

从而给出

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}q - \mathrm{d}W = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$$

或给出

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q}{T} = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\mathrm{d}V$$

闭合体系在可逆的绝热过程中则给出

$$\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$$

和

$$\mathrm{d}S = 0$$

现在再回来考虑一个孤立体系. 对孤立体系来说，可逆过程给出

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}W = 0$$

从而得出

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}E = 0$$

而在不可逆过程中，孤立体系当给出

$$\mathrm{d}S > 0$$

这就是热力学中的熵增加原理. 下面我们将先对热力学体系的熵函数的统计意义有所阐明，然后再在 § 14 中阐明熵增加原理.

### 12-1　熵函数和微观状态数之间的联系

如果能对热力学体系的熵函数与微观状态数认真考查和对比的话，我们当可不难发觉，这两者之间存在着非常密切和值得重视的联系.

在第二章的§3中已经指出，体系的微观状态数是取决于热力学参数的状态函数，即

$$\Omega = \Omega(E, V, N)$$

鉴于熵是热力学体系的广度函数，如果再设想体系的子数 $N$ 也在改变时，我们不难为只能做体积功的单组分和单相的体系给出

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}\mathrm{d}N$$

从而得出，体系的熵函数也是取决于热力学参数 $E$,$V$ 和 $N$ 的状态函数，即

$$S = S(E, V, N)$$

由此可见，当体系的热力学参数 $E$,$V$ 和 $N$ 确定后，它的微观状态数和熵函数也就跟着一起确定了. 为了说明得简单和具体，我们在上面考虑了一个只能做体积功的单组分和单相的体系.

我们可以进一步论证，如果体系的微观状态数与熵函数的确具有对应的函数关系的话，这个联系当采取下列形式：

$$S(E, V, N) = c\ln\Omega(E, V, N)$$

式中 $c$ 为比例常数.

现在我们可以把上面的体系分割为热力学参数各为 $E_1$,$V_1$,$N_1$ 和 $E_2$,$V_2$,$N_2$ 的两个体系. 而熵函数既是一个广度函数，我们当可给出

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

但根据求算微观状态数所依据的排列组合原理，我们却可得出

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \times \Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

若要容纳这些对熵函数和微观状态数来说是本质的东西，熵函数与微观状态数之间的函数关系如能采取前面的形式，显然是适当的. 前面的函数形式可以为这里的三个体系给出

$$S_1(E_1, V_1, N_1) = c\ln\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$$

$$S_2(E_2, V_2, N_2) = c\ln\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

$$S(E, V, N) = c\ln\Omega(E, V, N)$$

而这三个公式显然容纳了熵函数广度性质和求算微观状态数所依据的排列组合原理.

最后，我们将通过一个单原子气体具体地验证熵函数与微观状态数间的函数关系，并对公式中的比例常数进行鉴定.

在第二章的§3中，我们已经为一个离域子体系给出其微观状态数为

$$\Omega = \sum_{X} t_X = \sum_{\{N,E\}} \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

其中代表最可几分布或玻耳兹曼分布的最大项为

$$t_B = \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} = \prod_j \left(\frac{\omega_j \mathrm{e}}{n_j}\right)^{n_j}$$

$$= \prod_j \left[\frac{Q}{\left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right)} \mathrm{e}^{\varepsilon_j/kT}\right]^{n_j} = \frac{Q^N}{N!}\mathrm{e}^{E/kT}$$

我们已在第二章的§5中指出，并将在本章的§13中进一步论证，最可几分布的微观状态数 $t_B$ 当然要比体系的微观状态数 $\Omega$ 小得多，但由于因子 $\frac{\Omega}{t_B}$ 又比 $t_B$ 小得更多得多，从而可以得出

$$\ln\Omega \doteq \ln t_B$$

这个结果意味着，我们可以把体系的微观状态数当作最可几分布的微观状态数来求算. 我们把这样的做法称为撷取最大项法. 这样，我们可以为单原子气体给出

$$\ln\Omega = \ln t_B = \ln\left[\frac{Q^N}{N!}\mathrm{e}^{E/kT}\right]$$

$$= \ln\left\{\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \mathrm{e}^{E/kT}\right\}$$

现在考虑一个单原子气体在体积 $V$ 和子数 $N$ 不变的情况下吸进能量 $\delta E$，则气体的熵当产生一个相应的变量

$$\delta S = \frac{1}{T}\delta E$$

而气体的微观状态数的对数所产生的增量为

$$\delta\ln\Omega = \left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right)_{V,N}\delta E = \frac{1}{kT}\delta E$$

这样，我们得出

$$\delta S = k\delta\ln\Omega$$

再考虑气体在能量 $E$ 和子数 $N$ 不变的情况下增加 $\delta V$，则气体的熵当产生一相应的增量

$$\delta S = \frac{P}{T}\delta V$$

而它的微观状态数的对数所产生的增量为

$$\delta\ln\Omega = \left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{E,N}\delta V = \frac{N}{V}\delta V = \frac{P}{kT}\delta V$$

这里，我们也可得出

$$\delta S = k\delta \ln \Omega$$

我们在上面验证了熵函数与微观状态数间的函数关系

$$S(E,V,N) = c\ln\Omega(E,V,N)$$

并把式中的比例常数鉴定为玻耳兹曼常数 $k$. 最后,我们可以给出公式

$$S(E,V,N) = k\ln\Omega(E,V,N)$$

经实践验证,这个称为玻耳兹曼关系的公式可以适用于各种独立子体系. 玻耳兹曼关系是沟通宏观和微观以及热力学和统计力学的一座桥梁. 在本章以及第十章中,我们还将开辟新的途径,去沟通这样两个领域.

### 12-2 散开效应

在结束熵的统计意义的讨论之前,我们还想补充一点说明.

热力学公式

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q}{T} = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\mathrm{d}V$$

指出,一个体系吸进了热量,它的熵就会相应地增加,而体系吸进的热量同时也表现为体系的能量和体积的增量. 因此,我们可以认为,体系的熵是随着它的能量和体积增长的. 现在想要阐明的问题是,体系的熵函数和微观状态数为什么会随着它的能量和体积的增大而上增呢?

如果回到第二章的§3中重新考虑一下图3-1中的情况和求算微观状态数的原理时,我们不难发觉,当体系的体积 $V$ 和子数 $N$ 不变时,能量 $E$ 的增大,更确切地说,$(E-E_0)$所代表的热能或可按各种不同方式分配的能量的增大,使 $N$ 个子有可能在子的各个能级间散得更开,从而使 $N$ 个子分布在各个能级上的排列组合方式以及体系的微观状态数可以更大. 在这里,$E_0$ 代表体系在 0°K下时的能量. 因此,体系能量的增大所导致的微观状态数上增,实际上是组成体系的 $N$ 个子在各个能级间散得更开后所产生的散开效应.

那么,体系在体积增大时,又为什么能使它的微观状态数上增呢? 体系在体积增大时,一般都会在或大或小的程度上,使组成它的子的能级间距相应地缩小以及使一定能量间隔内的量子状态数增大. 不难指出,在体系的能量不变的情况下,子的能级间距缩小和一定能量间隔内的量子状态数增大,也将导致散开效应.

## §13 体系的微观状态数和配分函数

玻耳兹曼关系为我们指出了沟通微观和宏观以及配分函数和热力学函数的途径. 但在充分发挥这个途径的作用之前,我们还需要为各种独立子体系引出能从子的配分函数求算体系的微观状态数和配分函数的公式. 下面我们将先谈谈求算体

系的微观状态数的原理.

### 13-1　撷取最大项法及其原理

对子数为 $N \sim 10^{24}$ 的热力学体系来说，微观状态数总是一个天文数字般的大数. 例如，就第二章的 §5 中所讨论的那个简单体系来说，微观状态数为

$$\Omega = 2^N \sim 10^{(\log 2)\times 10^{24}}$$

对待这样的大数时，我们需要结合计算的目的重新考虑一下如何衡量计算误差的问题.

在各式各样的科学问题中，对观测和计算精确度的要求，显然很不一致. 在有些问题中，精确度达不到某一位有效数字时，根本解决不了什么问题. 而在另一些问题中，只要能得出数量级的轮廓，已经就可对工作有所指导了. 但在求算像 $2^N$ 这样的大数时，即使只要求数量级可靠，也不能在计数体系中的 $N$ 个分子时数错两个分子，即一定要数到 $N=10^{24}\pm 2$. 这显然是一个不可能达到的要求.

上面的分析说明，我们不能在这里因袭一般科学问题中对精确度所提出的要求. 在计算微观状态数时，一般不是差不得一、二个数量级，而是即使差到一、二十个或更多个数量级，也并不影响我们对它所要求的精确度. 例如，对前面谈到的那个体系来说，最可几分布或玻耳兹曼分布的微观状态数

$$t_B = t\left(\frac{N}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}2^N \simeq (8\times 10^{-13})\times 2^N$$

要比体系的微观状态数 $\Omega = 2^N$ 小了十二个数量级，但因子 $\frac{\Omega}{t_B} \sim 10^{12}$ 比起 $t_B$ 来，却就小得无法比较了. 这样，我们可以得出

$$\ln\Omega = \ln t_B + \ln\left(\frac{\Omega}{t_B}\right) = \ln t_B + 4\times 10^{-23}\times \ln t_B \doteq \ln t_B$$

从而通过这个实例论证了撷取最大项法的根据. 因此，在通过玻耳兹曼关系去联系熵函数时，体系的微观状态数完全可以当作最可几分布或玻耳兹曼分布的微观状态数来求算. 下面将依靠这个原理，为一系列独立子体系给出求算微观状态数的公式.

### 13-2　定域子和离域子体系的微观状态数和配分函数

先考虑一个子数为 $N$ 的定域子体系，子的配分函数为 $\Omega$，则体系的微观状态数当为

$$\Omega \rightarrow t_B = N!\prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} = N!\prod_j \left(\frac{\omega_j \mathrm{e}}{n_j}\right)^{n_j}$$

$$= N!\prod_j\left[\frac{Q}{\left(\frac{N}{e}\right)}e^{\varepsilon_j/kT}\right]^{n_j} = N!\left[\frac{Q}{\left(\frac{N}{e}\right)}\right]^{\sum_i n_j} e^{\sum_i n_j\varepsilon_j/kT}$$

$$= Q^N e^{E/kT}$$

现在要在这里考虑一下能量标度零点的选取问题. 如果子的基态的能值分别取为 $\varepsilon_1$ 和 0 时,子的配分函数设各为 $Q$ 和 $Q_0$,而体系的能值当各为 $E$ 和($E-E_0$),则可给出,定域子体系的微观状态数为

$$\Omega = Q^N e^{E/kT} = (Q_0)^N e^{(E-E_0)/kT}$$

式中

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$Q_0 = \sum_j \omega_j e^{-(\varepsilon_j-\varepsilon_1)/kT}$$

$$E = \sum_j n_j\varepsilon_j$$

$$E_0 = N\varepsilon_1$$

式中 $E_0$ 和 $E$ 代表体系在 0°K和 $T$°K下时能量值,而($E-E_0$)实际上代表体系的热运动能.

同理,我们可以考虑一个子数为 $N$ 的离域子体系,子的配分函数为 $Q$,则可给出体系的微观状态数为

$$\Omega = \frac{Q^N}{N!}e^{E/kT} = \frac{(Q_0)^N}{N!}e^{(E-E_0)/kT}$$

以上考虑的都是单组分的独立子体系. 在考虑混合的独立子体系之前,我们先要在这里交待一下独立子体系的配分函数以及它的定义. 我们定义独立子体系的配分函数为

$$\Phi = \Omega e^{-E/kT}$$

和

$$\Phi_0 = \Omega e^{-(E-E_0)/kT}$$

它们相当于把组成体系的子的基态能值分别取为 $\varepsilon_1$ 和 0. 这样,定域子体系当给出配分函数

$$\Phi = Q^N$$

和

$$\Phi_0 = (Q_0)^N$$

而离域子体系则给出配分函数

$$\Phi = \frac{Q^N}{N!}$$

和

$$\Phi_0=\frac{(Q_0)^N}{N!}$$

我们将在本章的 § 15 中再回来交待体系的配分函数有何作用的问题.

## 13-3　混合独立子体系及其微观状态数和配分函数

现在我们可以先考虑混合的离域子体系. 设这个独立子体系系由 $N_C$ 个 C 分子和 $N_D$ 个 D 分子组成，体系中的 C 分子和 D 分子的配分函数设各为 $Q_C$ 和 $Q_D$，则不难论证，体系的微观状态数为

$$\begin{aligned}\Omega&=\left[\frac{Q_C^{N_C}}{N_C!}e^{E_C/kT}\right]\times\left[\frac{Q_D^{N_D}}{N_D!}e^{E_D/kT}\right]\\&=\left[\frac{(Q_0)_C^{N_C}}{N_C!}e^{(E-E_0)_C/kT}\right]\times\left[\frac{(Q_0)_D^{N_D}}{N_D!}e^{(E-E_0)_D/kT}\right]\end{aligned}$$

而体系的配分函数为

$$\Phi=\Omega e^{-(E_C+E_D)/kT}=\frac{Q_C^{N_C}Q_D^{N_D}}{N_C!N_D!}$$

和

$$\Phi_0=\frac{(Q_0)_C^{N_C}(Q_0)_D^{N_D}}{N_C!N_D!}$$

式中

$$(Q)_C=\left[V\left(\frac{2\pi m_C kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right](Q_I)_C$$

$$(Q)_D=\left[V\left(\frac{2\pi m_D kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right](Q_I)_D$$

对上面的原理，我们可以举一而反三，得出其他多组分离域子体系的微观状态数和配分函数.

最后，我们必须补充一点重要的说明. 在引出前面混合离域子体系的公式时，我们没有考虑各种分子之间互相转化的可能性. 这种可能性并不涉及体系的微观状态数，但会影响体系的配分函数. 因此，前面为体系的配分函数给出的公式只能适用于一般混合气体，而并不适用于能进行化学反应的混合气体. 因为，对于有可能相互转化的分子来说，我们就不能把它们的能谱看成相互隔绝的，倒应该看成可以按照统一的能量标度衔接在一起的. 一般我们都以反应物的基态定为反应物和生成物的统一的能量标度的零点.

现在我们考虑一个能进行下列反应的混合离域子体系：



$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

如果回去重新考查一下图 11-3 中的能谱，我们当可不难体会，这个混合气体的配

分函数为

$$\Phi_0 = \frac{\{(Q_0)_{\rm H} e^{-[(\varepsilon_1)_{\rm H} - \frac{1}{2}(\varepsilon_1)_{\rm H_2}]/kT}\}^{(N)_{\rm H}} (Q_0)_{\rm H_2}^{(N)_{\rm H_2}}}{(N)_{\rm H}!(N)_{\rm H_2}!}$$

$$= \frac{[(Q_0)_{\rm H} e^{-D_{\rm H_2}/2kT}]^{(N)_{\rm H}} (Q_0)_{\rm H_2}^{(N)_{\rm H_2}}}{(N)_{\rm H}!(N)_{\rm H_2}!}$$

而不应该是

$$\Phi_0 = \frac{(Q_0)_{\rm H}^{(N)_{\rm H}} (Q_0)_{\rm H_2}^{(N)_{\rm H_2}}}{(N)_{\rm H}!(N)_{\rm H_2}!}$$

式中$(Q_0)_{\rm H}$和$(Q_0)_{\rm H_2}$各为 H 原子和 $H_2$ 分子以自己的基态为能量标度的零点给出的配分函数，而离解能

$$D_{\rm H_2} = 2(\varepsilon_1)_{\rm H} - (\varepsilon_1)_{\rm H_2}$$

现在可以再来考虑一下混合的定域子体系. 设这个独立子体系系由 $N_{\rm C}$ 个子 C 和 $N_{\rm D}$ 个子 D 组成，它们的配分函数设各为 $Q_{\rm C}$ 和 $Q_{\rm D}$，则不难论证，体系的微观状态数为

$$\Omega = \frac{(N_{\rm C}+N_{\rm D})!}{N_{\rm C}!N_{\rm D}!} Q_{\rm C}^{N_{\rm C}} Q_{\rm D}^{N_{\rm D}} e^{[E_{\rm C}+E_{\rm D}]/kT}$$

$$= \frac{(N_{\rm C}+N_{\rm D})!}{N_{\rm C}!N_{\rm D}!} (Q_0)_{\rm C}^{N_{\rm C}} (Q_0)_{\rm D}^{N_{\rm D}} e^{[(E-E_0)_{\rm C}+(E-E_0)_{\rm D}]/kT}$$

而体系的配分函数为

$$\Phi = \frac{(N_{\rm C}+N_{\rm D})!}{N_{\rm C}!N_{\rm D}!} Q_{\rm C}^{N_{\rm C}} Q_{\rm D}^{N_{\rm D}}$$

和

$$\Phi_0 = \frac{(N_{\rm C}+N_{\rm D})!}{N_{\rm C}!N_{\rm D}!} (Q_0)_{\rm C}^{N_{\rm C}} (Q_0)_{\rm D}^{N_{\rm D}}$$

式中因子$\frac{(N_{\rm C}+N_{\rm D})!}{N_{\rm C}!\ N_{\rm D}!}$代表体系中 $N_{\rm C}$ 个子 C 和 $N_{\rm D}$ 个子 D 分布在$(N_{\rm C}+N_{\rm D})$个定点上所产生的不同构型的数目.

## § 14　孤立体系的熵增加原理及其热平衡、压力平衡和混合趋向

熵的统计意义已经在 § 12 中初步明确了，现在我们要对孤立体系的趋向性问题进行分析和探讨.

孤立体系都有趋向热平衡、压力平衡以及混合等倾向. 根据这些倾向，热力学总结出孤立体系的熵增加原理. 只要有可能，孤立体系总会按照它自己的趋向进行变化，而在这些变化中，它的熵函数总是有增无减的.

对一个孤立体系来说，热力学状态要有所变化的话，一般都需要在体系内部撤除一些阻止它变化的障碍. 而障碍的撤除一般又会导致体系微观状态数的增长和熵函数的上增. 但恢复已经撤除的障碍，并不能恢复孤立体系原来的热力学状态，从而也不能降低它已经增大的微观状态数和熵函数. 孤立体系熵增加原理的实质就是这样. 下面我们将通过热平衡、压力平衡和混合等实例论证这些论断.

### 14-1 热平衡

现在考虑一个孤立体系，它由两个隔开的单原子气体 A 和 B 组成. 分隔这两个气体的隔板倒有些讲究. 我们要求，既可设法使这个隔板阻止气体之间的热交换，也可设法从它撤除热交换的障碍，而这个障碍也可以随时恢复.

在起始的热力学状态中，这两个气体的状态参数分别为 $E_A, V_A, N_A$ 和 $E_B$, $V_B, N_B$，它们的温度各为 $T_A$ 和 $T_B$，而设 $T_B > T_A$. 这时，气体之间热交换的障碍显然还没有撤除. 体系的平动能为

$$E = E_A + E_B = \frac{3}{2}k(N_A T_A + N_B T_B)$$

现在设法在体系中撤除热交换的障碍. 这样，气体 B 的热能会流向气体 A，它们的温度会趋于一致，并达成热平衡. 这样，体系的热力学状态当有改变. 这时，气体 A 和 B 的状态参数分别为 $E'_A, V_A, N_A$ 和 $E'_B, V_B, N_B$，而它们的温度都是 $T$°K. 体系的平动能当为

$$E' = E'_A + E'_B = \frac{3}{2}kT(N_A + N_B) = E$$

最后，我们再设法恢复已经撤除的热交换障碍，但这样并不能破坏体系已经达成的热平衡. 气体 A 和 B 的温度仍都是 $T$°K，而状态参数仍各为 $E'_A, V_A, N_A$ 和 $E'_B, V_B, N_B$.

现在考虑气体 A 和 B 在热交换前的一个分布，它们的能级分布数设各为

$$(n_1)_A, (n_2)_A, \cdots, (n_j)_A, \cdots$$

和

$$(n_1)_B, (n_2)_B, \cdots, (n_j)_B, \cdots$$

这些能级分布数当满足下列守恒条件：

$$\begin{cases} \sum_j (n_j)_A - N_A = 0 \\ \sum_j (n_j)_A(\varepsilon_j)_A - E_A = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sum_j (n_j)_B - N_B = 0 \\ \sum_j (n_j)_B(\varepsilon_j)_B - E_B = 0 \end{cases}$$

这样，根据不定乘数法，我们当可为气体 A 和 B 在热交换以前的最可几分布给出

$$(n_j)_A = (\omega_j)_A e^{\alpha_A} e^{\beta_A(\epsilon_j)_A}, j = 1,2,3,\cdots$$

和

$$(n_j)_B = (\omega_j)_B e^{\alpha_B} e^{\beta_B(\epsilon_j)_B}, j = 1,2,3,\cdots$$

再来考虑气体 A 和 B 在热交换以后的最可几分布，它们的能级分布数设各为 $(n_j')_A$ 和 $(n_j')_B$. 这些能级分布数当满足下列守恒条件：

$$\sum_j (n_j')_A - N_A = 0$$

$$\sum_j (n_j')_B - N_B = 0$$

$$\sum_j [(n_j')_A(\epsilon_j)_A + (n_j')_B(\epsilon_j)_B] - (E_A' + E_B') = 0$$

这样，根据不定乘数法，我们可以为气体 A 和 B 在热交换以后的最可几分布给出

$$(n_j')_A = (\omega_j)_A e^{\alpha'_A} e^{\beta(\epsilon_j)_A}, j = 1,2,3,\cdots$$

$$(n_j')_B = (\omega_j)_B e^{\alpha'_B} e^{\beta(\epsilon_j)_B}, j = 1,2,3,\cdots$$

从上面的结果可见，气体 A 和 B 在热交换以前的最可几分布分别给出乘数 $\beta_A$ 和 $\beta_B$，而在热交换以后，孤立体系的最可几分布为气体 A 和 B 给出同一个乘数 $\beta$. 我们可以不难论证，任何两个独立子体系在达成热平衡以后，都会给出同一个 $\beta$ 乘数. 换言之，在达成热平衡以后，两个独立子体系的 $\beta$ 乘数一定会趋于一致.

在第三章的 §6 中，我们已经验证，单原子气体的 $\beta$ 乘数为 $\beta = -\frac{1}{kT}$. 气体 A 和 B 既然都是单原子气体，我们不难从上面的结果中得出，在热交换以前，气体 A 和 B 的温度当为 $T_A = -\frac{1}{k\beta_A}$ 和 $T_B = -\frac{1}{k\beta_B}$，而在热交换以后，体系的最可几的分布相当于气体 A 和 B 给出相同的乘数 $\beta$ 和相同的温度 $T = -\frac{1}{k\beta}$.

现在我们要顺便澄清一下第二章的 §4 中所提出的 $\beta$ 乘数的鉴定问题. 对单原子气体来说，$\beta$ 乘数和温度 $T$ 的关系已经明确. 上面我们也已论证，在达成热平衡后，两个体系的 $\beta$ 乘数，与它们的温度一样，也会趋于一致. 现在考虑一个任意的独立子体系，当它与一个温度为 $T$ 的单原子气体达成热平衡后，不难论证，它的温度一定是 $T$，而 $\beta$ 乘数则为 $-\frac{1}{kT}$. 因此，我们不难推断，对任何一个温度为 $T$°K 的独立子体系来说，最可几分布给出的 $\beta$ 乘数必为 $-\frac{1}{kT}$.

现在我们要为上面的孤立体系计算一下熵函数和微观状态数在热交换前后的变化.

首先可以根据热力学原理来计算体系在热交换前后熵的增量：

$$\begin{aligned}\Delta S &= S' - S = (S'_{\mathrm{A}} - S_{\mathrm{A}}) + (S'_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{B}}) \\ &= \frac{3}{2}N_{\mathrm{A}}k\int_{T_{\mathrm{A}}}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{3}{2}N_{\mathrm{B}}k\int_{T_{\mathrm{B}}}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T} \\ &= \frac{3}{2}N_{\mathrm{A}}k\ln\frac{T}{T_{\mathrm{A}}} + \frac{3}{2}N_{\mathrm{B}}k\ln\frac{T}{T_{\mathrm{B}}} \\ &= k\ln\left[\left(\frac{T}{T_{\mathrm{A}}}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathrm{A}}}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathrm{B}}}\right]\end{aligned}$$

现在可以计算一下体系在热交换前后的微观状态数. 根据§13中的公式，不难给出，这个孤立体系在热交换前后的微观状态数各为

$$\Omega = \left[\frac{Q_{\mathrm{A}}^{N_{\mathrm{A}}}}{N_{\mathrm{A}}!}e^{\frac{E_{\mathrm{A}}}{kT_{\mathrm{A}}}}\right]\times\left[\frac{Q_{\mathrm{B}}^{N_{\mathrm{B}}}}{N_{\mathrm{B}}!}e^{\frac{E_{\mathrm{B}}}{kT_{\mathrm{B}}}}\right]$$

和

$$\Omega' = \left[\frac{(Q')_{\mathrm{A}}^{N_{\mathrm{A}}}}{N_{\mathrm{A}}!}e^{\frac{E'_{\mathrm{A}}}{kT}}\right]\times\left[\frac{(Q')_{\mathrm{B}}^{N_{\mathrm{B}}}}{N_{\mathrm{B}}!}e^{\frac{E'_{\mathrm{B}}}{kT}}\right]$$

从而得出

$$\frac{\Omega'}{\Omega} = \left[\frac{(Q')_{\mathrm{A}}}{Q_{\mathrm{A}}}\right]^{N_{\mathrm{A}}}\left[\frac{(Q')_{\mathrm{B}}}{Q_{\mathrm{B}}}\right]^{N_{\mathrm{B}}}$$

式中

$$Q_{\mathrm{A}} = V_{\mathrm{A}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT_{\mathrm{A}}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(Q')_{\mathrm{A}} = V_{\mathrm{A}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{\mathrm{B}} = V_{\mathrm{B}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{B}}kT_{\mathrm{B}}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(Q')_{\mathrm{B}} = V_{\mathrm{B}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{B}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

最后，我们可以得出

$$\frac{\Omega'}{\Omega} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{A}}}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathrm{A}}}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathrm{B}}}$$

根据玻耳兹曼关系，我们可以给出

$$\Delta S = k\ln\frac{\Omega'}{\Omega} = k\ln\left[\left(\frac{T}{T_{\mathrm{A}}}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathrm{A}}}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathrm{B}}}\right]$$

殊途同归的意义是值得我们深思的.

现设孤立体系系由一克分子的气体 A 和 B 组成. 它们的温度各为 290 和 300°K，则在热交换以后，气体 A 和 B 的温度都将为 295°K. 这个体系在热交换前后熵的增量当为

$$\Delta S = k\ln\left[\left(\frac{295}{290}\right)^{\frac{3}{2}N_*}\left(\frac{295}{300}\right)^{\frac{3}{2}N_*}\right] \simeq 4.3\times 10^{-4}R$$

而微观状态数增长的倍数则为

$$\frac{\Omega'}{\Omega} = e^{\frac{\Delta S}{k}} \simeq e^{4.3\times 10^{-4}N_*} \simeq 10^{1.12\times 10^{20}}$$

这个结果说明，当体系内部阻止热交换的障碍撤除以后，体系可以实现和辗转历经的微观状态的数目，要比原来的数目增长了约 $10^{10^{20}}$ 倍. 因此，孤立体系趋向热平衡的倾向也就不能不这样明确而突出了. 在达成热平衡后，我们即使在这个体系中恢复已经撤除的障碍，也不可能使体系恢复原来的热力学状态以及把已经辗转历经于 $10^{10^{20}}\times\Omega$ 个微观状态中的体系重新驱入原来的 $\Omega$ 个微观状态中去. 孤立体系的熵函数总是有增无减的，由此亦可见一斑.

## 14-2　压力平衡和混合趋向

先来考虑压力平衡问题.

现在设想孤立体系系由已经达成热平衡的单原子气体 A 和 B 组成，它们被装在图 14-1 中示出的柱体容器中. 分隔这两个气体的隔板是一个活塞. 我们要求，既可以设法把这个活塞固定在某一位置上，使它成为阻止气体 A 和 B 改变体积和压力的障碍，也可以设法撤除这个障碍，使活塞能向左、右滑动，而且也可以随时恢复这个障碍.

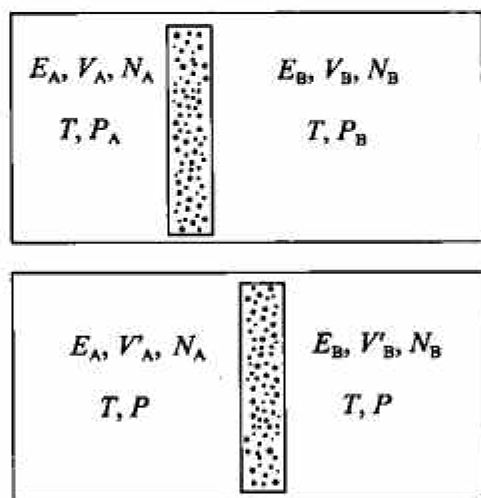



图 14-1　两个气体通过活塞的滑动达成压力平衡

在起始的热力学状态中，气体 A 和 B 的状态参数设各为 $E_A, V_A, N_A$ 和 $E_B, V_B, N_B$. 它们的温度都为 $T$°K，从而它们的平动能各为 $E_A=\frac{3}{2}N_AkT$ 和 $E_B=\frac{3}{2}N_BkT$，它们的压力各为 $P_A=\frac{N_AkT}{V_A}$ 和 $P_B=\frac{N_BkT}{V_B}$，而设 $P_A>P_B$. 这时，体系中阻止气体 A 和 B 改变体积和压力的障碍，显然还没有撤除，从而不可能达成压力平衡.

现在设法撤除达成压力平衡的障碍. 这样，气体 A 就会将图 14-1 中的活塞推向右方，气体 A 和 B 的压力将趋于一致，并达成压力平衡. 这样，体系的热力学状态当有改变. 这时，气体 A 和 B 的状态参数分别为 $E_A, V'_A, N_A$ 和 $E_B, V'_B, N_B$. 它们的温度仍为 $T$°K，而它们的压力则都为

$$P = \frac{N_AkT}{V'_A} = \frac{N_BkT}{V'_B}$$

最后，我们再设法把图 14-1 的活塞固定在已经达成的压力平衡的位置上. 但

这并不能改变体系的热力学状态.

根据 § 13 中的公式,我们可以给出,体系的微观状态数为

$$\Omega=\left[\frac{Q_A^{N_A}}{N_A!}e^{\frac{E_A}{kT}}\right]\times\left[\frac{Q_B^{N_B}}{N_B!}e^{\frac{E_B}{kT}}\right]$$

式中

$$Q_A=V_A\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_B=V_B\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

在阻止压力平衡的障碍撤除以后,设气体 A 和 B 分别产生一体积微变 $\delta V_A$ 和 $\delta V_B$,则体系的微观状态数的对数应当产生一个相应的微增量:

$$\delta\ln\Omega=\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V_A}\right)\delta V_A+\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V_B}\right)\delta V_B$$

$$=\frac{N_A}{V_A}\delta V_A+\frac{N_B}{V_B}\delta V_B>0$$

而体系的总体积是不变的,从而得出

$$\delta V=\delta(V_A+V_B)=0$$

这样,上面的结果可以进一步给出

$$\delta\ln\Omega=\left[\frac{N_A}{V_A}-\frac{N_B}{V_B}\right]\delta V_A>0$$

如果气体 A 的压力要比 B 高时,我们可以得出

$$\frac{N_A}{V_A}-\frac{N_B}{V_B}>0$$

这样,上面的结果指出,气体 A 会膨胀,即

$$\delta V_A>0$$

而当气体 A 和 B 达成压力平衡时,我们不难得出

$$\delta\ln\Omega=0$$

这意味着,体系的微观状态数以及它的对数已经达到它们的最高值,从而不可能再有所提高了.

我们可以为达成压力平衡以后的体系给出,气体 A 和 B 的体系各为

$$V_A'=\frac{N_A}{N_A+N_B}V$$

$$V_B'=\frac{N_B}{N_A+N_B}V$$

而它们的压力为

$$P_A'=P_B'=\frac{(N_A+N_B)kT}{V}$$

在达成压力平衡后，体系的微观状态数增长的倍数为

$$\frac{\Omega'}{\Omega}=\left[\frac{\left(\frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}\right)}{\left(\frac{V_{\mathrm{A}}}{V}\right)}\right]^{N_{\mathrm{A}}}\times\left[\frac{\left(\frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}\right)}{\left(\frac{V_{\mathrm{B}}}{V}\right)}\right]^{N_{\mathrm{B}}}$$

而体系的熵增量则为

$$\Delta S=k\ln\frac{\Omega'}{\Omega}=k\ln\left\{\left[\frac{\left(\frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}\right)}{\left(\frac{V_{\mathrm{A}}}{V}\right)}\right]^{N_{\mathrm{A}}}\times\left[\frac{\left(\frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{B}}+N_{\mathrm{B}}}\right)}{\left(\frac{V_{\mathrm{B}}}{V}\right)}\right]^{N_{\mathrm{B}}}\right\}$$

现在考虑一个孤立体系，组成它的单原子气体 A 和 B 已经达成热平衡和压力平衡，它们分别装在两个被一个活栓连在一起的容器中. 借这个活栓，可以阻止气体 A 和 B 混合. 我们也可以随时撤除或恢复这个障碍.

在起始的热力学状态中，气体 A 和 B 的状态参数设各为 $E_{\mathrm{A}}, V_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{A}}$ 和 $E_{\mathrm{B}}, V_{\mathrm{B}}, N_{\mathrm{B}}$. 它们的温度都为 $T$°K，压力都是

$$P_{\mathrm{A}}=P_{\mathrm{B}}=\frac{N_{\mathrm{A}}kT}{V_{\mathrm{A}}}=\frac{N_{\mathrm{B}}kT}{V_{\mathrm{B}}}$$

这时，阻止气体混合的障碍显然还没有撤除.

现在将活栓打开，气体 A 和 B 就趋于混合，并布满在被活栓沟通了的两个容器中.

气体 A 和 B 混合后，可以再将活栓关上. 但这并不能改变这个体系的热力学状态.

根据 § 13 中的公式，我们可以为混合前的体系给出

$$\Omega=\left[\frac{Q_{\mathrm{A}}^{N_{\mathrm{A}}}}{N_{\mathrm{A}}!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{A}}}{kT}}\right]\times\left[\frac{Q_{\mathrm{B}}^{N_{\mathrm{B}}}}{N_{\mathrm{B}}!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{B}}}{kT}}\right]$$

式中

$$Q_{\mathrm{A}}=V_{\mathrm{A}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{\mathrm{B}}=V_{\mathrm{B}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{B}}kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

而混合后的体系给出

$$\Omega'=\left[\frac{(Q')_{\mathrm{A}}^{N_{\mathrm{A}}}}{N_{\mathrm{A}}!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{A}}}{kT}}\right]\times\left[\frac{(Q')_{\mathrm{B}}^{N_{\mathrm{B}}}}{N_{\mathrm{B}}!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{B}}}{kT}}\right]$$

式中

$$(Q')_{\mathrm{A}}=(V_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{B}})\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(Q')_{\mathrm{B}}=(V_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{B}})\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{B}}kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

从而可以得出

$$\frac{\Omega'}{\Omega}=\left(\frac{V_A+V_B}{V_A}\right)^{N_A}\left(\frac{V_A+V_B}{V_B}\right)^{N_B}$$

$$=\left(\frac{N_A+N_B}{N_A}\right)^{N_A}\left(\frac{N_A+N_B}{N_B}\right)^{N_B}$$

$$=x_A^{-N_A}\cdot x_B^{-N_B}=(x_A^{-n_A}x_B^{-n_B})^{N_\circ}$$

式中 $x_A$ 和 $x_B$ 各为混合气体中 A 和 B 的克分子分数，而 $n_A$ 和 $n_B$ 各为 A 和 B 的克分子数. 最后，我们可以给出，体系在混合后取得的熵增量为

$$\Delta S=k\ln\frac{\Omega'}{\Omega}=-k(N_A\ln x_A+N_B\ln x_B)$$

$$=-R(n_A\ln x_A+n_B\ln x_B)$$

这个公式实际上就是大家所熟悉的混合熵公式.

现设有半克分子的气体 A 和气体 B 已经达成热平衡和压力平衡，则气体 A 和 B 的混合使体系的微观状态数所增长的倍数为

$$\frac{\Omega'}{\Omega}=2^{N_\circ}$$

而产生的熵增量为

$$\Delta S=R\ln 2$$

因此，在连接盛放这两个气体的容器的活栓打开后，$\frac{1}{2}N_\circ$ 个 A 分子和 B 分子重新分别集中在两个容器中的可几率为

$$\frac{\Omega}{\Omega'}=\frac{1}{2^{N_\circ}}\simeq\frac{1}{10^{10^{23}}}$$

在气体 A 和 B 混合后，如果我们再将活栓关上，体系的微观状态数和熵函数以及热力学状态都并不改变.

## §15　自由能和自由焓及其与等温体系的关系

前面我们利用熵增加原理和玻耳兹曼关系处理了孤立体系的趋向和平衡问题. 现在我们要进一步考虑等温体系的趋向和平衡问题. 等温体系的重要性可以不言而喻.

如果说熵函数可以帮助我们判断一个孤立体系的趋向的话，那么对等温体系来说，自由能和自由焓函数已取熵函数的地位而代之. 我们将设法从孤立体系的熵增加原理中引出等温等容体系的自由能减少原理和等温等压体系的自由焓减少原理.

在热力学中，自由能函数定义为

$$F = E - TS$$

而自由焓函数定义为

$$G = H - TS$$

式中 $H$ 为焓函数，即

$$H = E + PV$$

在处理化学平衡和相平衡时，我们需要考虑一个能进行化学反应的闭合物相和一个开放的物相. 对任一个这样的物相来说，我们可以为一个可逆的微变给出

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i$$

$$dF = dE - TdS - SdT = - SdT - PdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i$$

$$dG = dH - TdS - SdT = - SdT + VdP + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i$$

式中 $\mu_i$ 为第 $i$ 个组分的化学势，而从上述各式中可以得出

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j\neq i}} = - T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E,V,N_{j\neq i}}$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j\neq i}}$$

在化学平衡和相平衡问题中，化学势的作用宛如热平衡问题中的温度，它是衡量体系是否达成化学平衡和相平衡的标志性参量. 而我们可以设法从分子的配分函数去联系它们的化学势，然后给出体系的等温平衡式.

## 15-1 自由能和自由焓减少原理及其与熵增加原理的关系

前面已经指出，等温体系的自由能和自由焓减少原理是从孤立体系的熵增加原理中派生出来的. 熵增加原理的实质已在 §14 中有所剖解，现在要是能从熵增加原理中引出这两个有关等温体系的原理的话，也就等于弄清楚了这两个原理的实质. 下面我们将选取简单而典型的实例来阐明这两个原理的来历.

现在先来考虑一个等温等容的反应体系，即在等温等容条件下进行反应的体系. 这个体系设系由 $N_1$ 个 $H_2$ 分子和 $N_2$ 个 H 原子组成的反应气体，它的能和熵函数设各为 $E$ 和 $S$. 为了把这个反应体系维持在温度 $T$°K上，我们可以利用一个等容闭合体系做恒温介质，并设它的能和熵函数各为 $\mathfrak{G}$ 和 $\mathfrak{S}$. 反应体系与恒温介质合起来，构成一个孤立体系.

现在设想这个反应体系在等温和等容条件下进行一个自发的微变. 在这个微

变中，设 $H_2$ 分子和 H 原子的数目各改变 $\delta N_1$ 和 $\delta N_2$，则反应体系的能和熵函数当各产生一个相应的微变

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial N_1}\right)_{N_2} \delta N_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial N_2}\right)_{N_1} \delta N_2$$

和

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{N_2} \delta N_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{N_1} \delta N_2$$

而反应体系的能函数的微增量 $\delta E$ 当来自恒温介质，从而在上述微变中恒温介质的能量 $\mathfrak{G}$ 应产生一个微变量

$$\delta \mathfrak{G} = -\delta E$$

而 $\delta E$ 又在介质的熵函数 $\mathfrak{S}$ 上引起一个相应的微变

$$\begin{aligned}\delta \mathfrak{S} &= \frac{\mathrm{d}q}{T} = \frac{1}{T}\delta \mathfrak{G} = -\frac{1}{T}\delta E \\ &= -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial N_1}\right)_{N_2} \delta N_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial N_2}\right)_{N_1} \delta N_2\right]\end{aligned}$$

对反应体系和恒温介质构成的孤立体系来说，熵函数总是有增无减的，那么我们可以给出

$$\begin{aligned}\delta S + \delta \mathfrak{S} &= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{N_2} \delta N_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{N_1} \delta N_2\right] - \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial N_1}\right)_{N_2} \delta N_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial N_2}\right)_{N_1} \delta N_2\right] \\ &= -\frac{1}{T}\left\{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial N_1}\right)_{N_2} - T\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{N_2}\right]\delta N_1 + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N_2}\right)_{N_1} - T\left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{N_1}\right]\delta N_2\right\} \\ &= -\frac{1}{T}\{\delta(E - TS)\} \geqslant 0\end{aligned}$$

而对等温等容的反应体系来说，这个结果指出，自由能函数却是有减无增的，即

$$\delta F = \delta(E - TS) \leqslant 0$$

这就是等温等容体系的自由能减少原理. 这个原理显然是从熵增加原理中派生出来的. 那么，我们应该怎样去理解这个原理呢？

在 § 14 中，我们不难窥见，孤立体系只要一有可能，总是顺着它微观状态数和熵值增长的方向发展的. 而对等温等容体系来说，发展方向却要适应这样的要求：体系和它恒温介质的熵函数的总和或体系的函数 $\left(S - \frac{E}{T}\right)$ 要增长，从而体系的自由能函数要下降. 不同于孤立体系者，等温等容体系还可以在等温等容条件下排出热能去提高其恒温介质的熵值.

在上述反应体系的自发微变中，体系中 H 原子总数的守恒条件为

$$2\delta N_1 + \delta N_2 = 0$$

这样，我们不难得出

$$\delta F=\left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{N_2}\delta N_1+\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{N_1}\delta N_2$$

$$=\left[\left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{N_2}-2\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{N_1}\right]\delta N_1\leqslant 0$$

反应体系既是等温等容体系，这个微变也只能在等温和等容的条件下进行. 这样，上式中的两个偏微商实际上就是体系中 $H_2$ 分子和 H 原子的化学势，即

$$\mu_1=\mu_{H_2}=\left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{T,V,N_2}$$

$$\mu_2=\mu_H=\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{T,V,N_1}$$

从前式可见，若 $\mu_{H_2}>2\mu_H$ 时，反应就会顺着降低 $\mu_{H_2}$ 和提高 $\mu_H$ 的方向进行. 这个方向实际上就是 $H_2$ 分子分解的方向. 最后，当化学势等式

$$\mu_{H_2}=2\mu_H$$

成立时，反应体系的自由能已降到它的最低值，即 $\delta F=0$，体系中的 $H_2$ 分子和 H 原子数 $N_1$ 和 $N_2$ 已经不可能再有改变了. 这样，反应体系也就达成了它的化学平衡. 值得在此指出，上述化学势等式与反应式



$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

之间存在着简单而明确的对应关系，而这种对应关系当起源于反应中 H 原子数目的守恒关系. 不难论证，与化学反应



$$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$$

对应的化学势等式为

$$a\mu_A+b\mu_B=c\mu_C+d\mu_D$$

而这个对应关系也起源于组成分子的各种原子数目的守恒.

现在再来考虑一个等温等压的反应体系，即在等温和等压条件下进行化学反应的体系. 不妨再考虑前面那个由 $N_1$ 个 $H_2$ 分子和 $N_2$ 个 H 原子组成的反应气体，它的体积和能、焓、熵函数设各为 $V$ 和 $E,H,S$. 为了把这个反应体系维持在温度 $T$°K和压力 $P$ 上，我们可以利用一个闭合体系做定压恒温介质，并设它的体积和能、焓、熵函数各为 $\mathfrak{V}$ 和 $\mathfrak{G},\mathfrak{H}$ 和 $\mathfrak{S}$. 反应体系与定压恒温介质合起来，构成一个孤立体系，约如图 15-1 中所示.

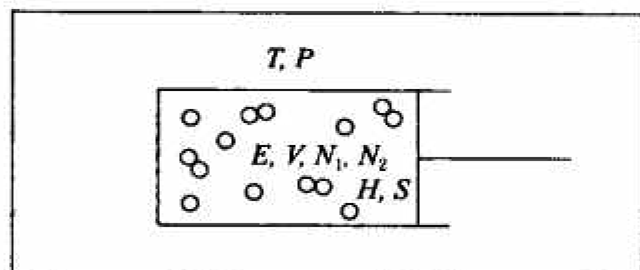



图 15-1　反应体系与定压恒温介质构成的孤立体系

现在设想这个反应体系在等温和等压的条件下进行一个自发的微变. 在这个微变中，设 $H_2$ 分子和 H 原子的数目各改变 $\delta N_1$ 和 $\delta N_2$，反应体系的体积和能、焓、熵函数当各产生一相应的微变量 $\delta V$ 和 $\delta E,\delta H,\delta S$，定压恒温介质的体积和能、焓、熵函数亦当各产生

一相应的微变量 $\delta\mathfrak{V}$ 和 $\delta\mathfrak{G},\delta\mathfrak{H},\delta\mathfrak{S}$，则可不难给出

$$\delta\mathfrak{V} = -\delta V$$

$$\delta\mathfrak{G} = -\delta E$$

$$\delta\mathfrak{S} = \frac{1}{T}\delta\mathfrak{G} + \frac{P}{T}\delta\mathfrak{V} = -\frac{1}{T}[\delta E + P\delta V] = -\frac{1}{T}\delta H$$

对反应体系与定压恒温介质构成的孤立体系来说，熵函数既总是有增无减的，那么我们可以给出

$$\delta S + \delta\mathfrak{S} = \delta S - \frac{1}{T}\delta H = -\frac{1}{T}\delta(H - TS) \geqslant 0$$

因此，对等温等压体系来说，自由焓函数却是有减无增的，即

$$\delta G = \delta(H - TS) \leqslant 0$$

这就是等温等压体系的自由焓减少原理. 这个原理与孤立体系的熵增加原理的关系是明确的. 不同于孤立体系者，等温等压体系可以在定温定压的条件下排出热焓去提高其恒温介质的熵值.

对上述反应体系的自发微变来说，我们不难给出

$$\begin{aligned}\delta G &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2}\delta N_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{T,P,N_1}\delta N_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2} - 2\left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{T,P,N_1}\right]\delta N_1\end{aligned}$$

式中

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2} = \mu_1 = (\mu)_{H_2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{T,P,N_1} = \mu_2 = (\mu)_{H}$$

从而也可得出前面已经得出的化学势等式

$$(\mu)_{H_2} = 2(\mu)_{H}$$

化学势等式是反应体系达成化学平衡的最概括的标志，而同一个标志可以适用于等温等容的反应体系和等温等压的反应体系以及孤立的反应体系.

根据相仿的方法，我们也可以在一个相变体系中论证等温等容体系的自由能减少原理和等温等压体系的自由焓减少原理，并得出标志相平衡的化学势等式. 例如，在一个由组分 A 和 B 组成的二相体系中，达成相平衡的标志是下列化学势等式：

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$$

$$\mu_B^{(1)} = \mu_B^{(2)}$$

式中 $\mu_A^{(1)}$ 和 $\mu_B^{(1)}$ 代表组分 A 和 B 在物相(1)中的化学势，而 $\mu_A^{(2)}$ 和 $\mu_B^{(2)}$ 是在物相(2)中的化学势.

## 15-2 处理等温平衡的统计力学方法及其示例

前面我们引出了化学平衡和相平衡中的化学势等式. 现在我们要设法从分子的配分函数去联系它们的化学势. 为此,我们先要引出一个沟通微观与宏观的新公式.

根据玻耳兹曼关系,我们可以给出,体系的熵函数为

$$S = k\ln\Omega = k\ln\Phi + \frac{E}{T} = k\ln\Phi_0 + \frac{E - E_0}{T}$$

并进一步给出,体系的自由能函数为

$$F = E - TS = - kT\ln\Phi = - kT\ln\Phi_0 + E_0$$

式中 $\Phi$,$\Phi_0$ 和 $E_0$ 的意义已在 § 13 中交待过了,当可不言而喻. 这个公式是处理热力学体系等温平衡的公式. 我们不难指出,如果玻耳兹曼关系

$$S(E,V,N) = k\ln\Omega(E,V,N)$$

可以称为绝热公式的话,那么公式

$$F(T,V,N) = - kT\ln\Phi(T,V,N)$$

可以称为等温公式.

现在我们先从单原子气体来验证这个等温公式. 对这样的单组分和单相的热力学体系来说,我们可以给出热力学公式

$$\mathrm{d}F = - S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

从而可以得出

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

而根据 § 13 中的公式,我们可以为这个气体给出配分函数

$$\Phi_0 = \frac{Q_0^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

和自由能函数

$$F = - kT\ln\Phi_0 + E_0 = - kT\ln\left(\frac{Q_0^N}{N!}\right) + E_0$$

从而可以得出

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k\ln\left[\frac{Q_0^N}{N!}\mathrm{e}^{(E-E_0)/kT}\right] = k\ln\Omega$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

并得出化学势

$$\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=-kT\ln\left[\frac{Q_0\,\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}}{N}\right]=-kT\ln\left(\frac{Q}{N}\right)$$

这个结果使我们想起第二章的§4中的$\alpha$乘数,那里我们曾得出过公式

$$\mathrm{e}^{\alpha}=\frac{N}{Q}$$

这样,我们可以给出乘数$\alpha$与化学势$\mu$之间的关系如下:

$$\alpha=\frac{\mu}{kT}$$

1. 化学反应的平衡常数

这里,我们要利用等温公式来处理一下反应气体 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 的化学平衡问题. 根据§13中的公式,这个体系的配分函数为

$$\Phi_0=\frac{\left[(Q_0)_{\mathrm{H}}\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{H}_2}/2kT}\right]^{N_{\mathrm{H}}}(Q_0)_{\mathrm{H}_2}^{N_{\mathrm{H}_2}}}{N_{\mathrm{H}}!\,N_{\mathrm{H}_2}!}$$

通过等温公式,我们可以给出气体中 $H_2$ 分子和 H 原子的化学势如下:

$$\mu_{\mathrm{H}_2}=-kT\ln\left[\frac{(Q_0)_{\mathrm{H}_2}}{N_{\mathrm{H}_2}}\right]$$

$$\mu_{\mathrm{H}}=-kT\ln\left[\frac{(Q_0)_{\mathrm{H}}\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{H}_2}/2kT}}{N_{\mathrm{H}}}\right]$$

根据这个反应的化学势等式,我们可以进一步为达成化学平衡的反应体系给出

$$\mu_{\mathrm{H}_2}=-kT\ln\left[\frac{(Q_0)_{\mathrm{H}_2}}{N_{\mathrm{H}_2}}\right]=-kT\ln\left[\frac{(Q_0)_{\mathrm{H}}\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{H}_2}/2kT}}{N_{\mathrm{H}}}\right]^2=2\mu_{\mathrm{H}}$$

从而可以得出,反应的平衡常数 $K_{N^*}$ 为

$$K_{N^*}=\frac{(N^*)_{\mathrm{H}}^2}{(N^*)_{\mathrm{H}_2}}=\frac{(Q_0^*)_{\mathrm{H}}^2}{(Q_0^*)_{\mathrm{H}_2}}\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{H}_2}/kT}$$

而平衡常数 $K_P$ 则为

$$K_P=\frac{\left[\dfrac{(Q_0^{\circ})_{\mathrm{H}}}{N_{\circ}}\right]^2}{\left[\dfrac{(Q_0^{\circ})_{\mathrm{H}_2}}{N_{\circ}}\right]}\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{H}_2}/kT}$$

式中 $Q_0^{\circ}$ 的意义已在第四章§11中交待过了,这里当可不言而喻.

现在我们要进一步处理一下反应气体



$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\rightleftharpoons c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$$

中的化学平衡问题. 为此,我们首先需要分析一下反应物($\phi$A+$b$B)和生成物($c$C+$d$D)基态能级的关系.

现设分子 A,B,C 和 D 的离解能各为 $D_A$,$D_B$,$D_C$ 和 $D_D$. 分子的离解能是组成

分子的各个原子都在基态中时的能量与分子基态能量之间的差距. 这样,我们不难从图 15-2 中得出,生成物($c$C+$d$D)的基态能值超过反应物($a$A+$b$B)的基态能值的差距当为

$$\Delta\varepsilon_1 = [c(\varepsilon_1)_C + d(\varepsilon_1)_D] - [a(\varepsilon_1)_A + b(\varepsilon_1)_B]$$
$$= [aD_A + bD_B] - [cD_C + dD_D]$$

反应物($a$A+$b$B)和生成物($c$C+$d$D)离解成原子后显然给出同一个离解产物 $\sum_i n_i O_i$,即都给出 $n_1$ 个原子 $O_1$,$n_2$ 个原子 $O_2$,…,$n_i$ 个原子 $O_i$,…. 图 15-2 中示出了反应物($a$A+$b$B),生成物($c$C+$d$D)和离解产物 $\sum_i n_i O_i$ 的基态能级.

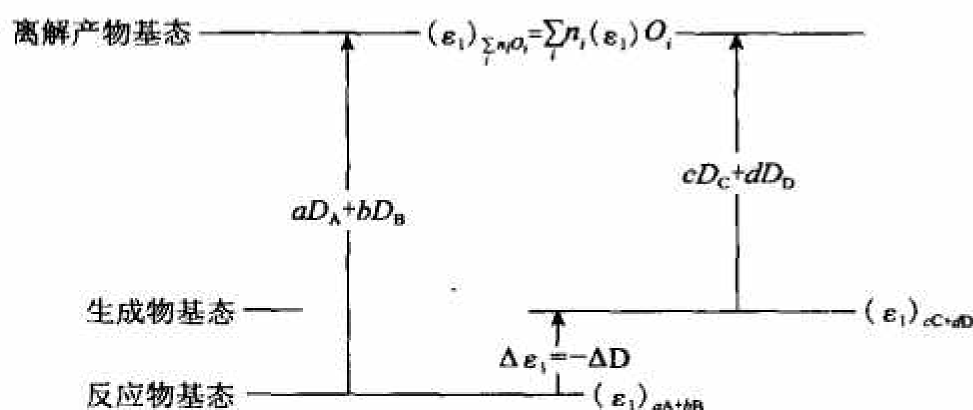



图 15-2 反应物($aA+bB$),生成物($cC+dD$)和离解产物 $\sum_i n_i O_i$ 的基态能级

现在我们可以设法给出上述反应气体的配分函数. 分子 A,B 和 C,D 之间既然存在着互相转化的可能性,我们在给出体系的配分函数时必须要把反应物和生成物的能谱衔接起来,并采用一个公共的能量标度. 现在我们不妨先以离散产物 $\sum_i n_i O_i$ 的基态能级为反应物和生成物的参考能级,而以分子 A,B,C 和 D 的离解产物的基态能级为分子能谱的零点. 这样,我们不难给出反应气体的配分函数

$$\Phi_0 = \frac{[(Q_0)_A e^{D_A/kT}]^{N_A}[(Q_0)_B e^{D_B/kT}]^{N_B}[(Q_0)_C e^{D_C/kT}]^{N_C}[(Q_0)_D e^{D_D/kT}]^{N_D}}{N_A!N_B!N_C!N_D!}$$

通过等温公式,我们可以给出,反应气体中分子 A,B,C 和 D 的化学势为

$$\mu_A = -kT\ln\left[\frac{(Q_0)_A e^{D_A/kT}}{N_A}\right]$$

$$\mu_B = -kT\ln\left[\frac{(Q_0)_B e^{D_B/kT}}{N_B}\right]$$

$$\mu_C = -kT\ln\left[\frac{(Q_0)_C e^{D_C/kT}}{N_C}\right]$$

$$\mu_D = -kT\ln\left[\frac{(Q_0)_D e^{D_D/kT}}{N_D}\right]$$

根据这个反应的化学势等式

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

我们可以进一步为达成化学平衡后的反应体系给出

$$\left[\frac{(Q_0)_A^a}{N_A^a}e^{aD_A/kT}\right]\left[\frac{(Q_0)_B^b}{N_B^b}e^{bD_B/kT}\right]=\left[\frac{(Q_0)_C^c}{N_C^c}e^{cD_C/kT}\right]\left[\frac{(Q_0)_D^d}{N_D^d}e^{dD_D/kT}\right]$$

最后，我们可以得出，体系的平衡常数 $K_N$ 为

$$K_N=\frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b}=\frac{(Q_0)_C^c(Q_0)_D^d}{(Q_0)_A^a(Q_0)_B^b}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

式中 $Q_0$ 为以分子基态能级为能量标度零点，即取分子的 $\varepsilon_1=0$ 时给出的配分函数，而 $\Delta\varepsilon_1$ 为生成物基态能值超过反应物基态能值的差额. 根据上式，我们不难给出体系的平衡常数 $K_P$ 的公式如下：

$$K_P=\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}=\frac{\left[\frac{(Q_0^\circ)_C}{N_\circ}\right]^c\left[\frac{(Q_0^\circ)_D}{N_\circ}\right]^d}{\left[\frac{(Q_0^\circ)_A}{N_\circ}\right]^a\left[\frac{(Q_0^\circ)_B}{N_\circ}\right]^b}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

式中 $Q_0^\circ$ 为分子的标准配分函数.

化学平衡的处理已经可以告一个段落. 下面要处理若干相平衡的实例.

### 2. 相平衡的等温式

我们可以先考虑一个单组分的二相体系，其中固相是由 $N_A^{(1)}$ 个配分函数为 $(Q_0)_A^{(1)}$ 的定域子 A 组成，而气相是由 $N_A^{(2)}$ 个配分函数为

$$(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

的离域子 A 组成. 这里的定域子 A 和离域子 A 在体系的相变中可以互相转化，而当一个基态的定域子 A 变成一个基态的离域子 A 时，能值的增量设为 $\Delta\varepsilon_1$. 这样，这个二相体系的配分函数当为

$$\Phi_0=\left[(Q_0)_A^{(1)}\right]^{N_A^{(1)}}\times\left[\frac{(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}}{N_A^{(2)}!}\right]^{N_A^{(2)}}$$

通过等温公式，我们可以给出子在物相(1)和(2)中分别作为定域子和离域子的化学势

$$\mu^{(1)}=-kT\ln(Q_0)_A^{(1)}$$

$$\mu^{(2)}=-kT\ln\left[\frac{(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}}{N_A^{(2)}}\right]$$

在体系达成相平衡时，化学势等式

$$\mu^{(1)}=\mu^{(2)}$$

当给出

$$(Q_0)_A^{(1)}=\frac{(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}}{N_A^{(2)}}$$

从而可以得出气相中的子数为

$$N_A^{(2)} = \frac{(Q_0)_A^{(2)}}{(Q_0)_A^{(1)}} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

并得出，饱和蒸气压为

$$P_A = \frac{N_A^{(2)} kT}{V} = \frac{\left[\frac{(Q_0^{\circ})_A^{(2)}}{N_{\circ}}\right]}{(Q_0)_A^{(1)}} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

式中$(Q_0^{\circ})_A^{(2)}$为蒸气分子 A 的标准配分函数.

现在我们可以进一步考虑一个二组分的二相体系，其中物相(1)是组分 A 和 B 组成的混合定域子体系，而物相(2)是混合离域子体系. 这样，这个二相体系的配分函数当为

$$\Phi_0 = \left\{\frac{(N_A^{(1)} + N_B^{(1)})!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!}[(Q_0)_A^{(1)}]^{N_A^{(1)}}[(Q_0)_B^{(1)}]^{N_B^{(1)}}\right\}$$

$$\times \left\{\frac{[(Q_0)_A^{(2)} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}]^{N_A^{(2)}}[(Q_0)_B^{(2)} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}]^{N_B^{(2)}}}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}\right\}$$

通过等温公式，我们可以给出子 A 和 B 在物相(1)和(2)中的化学势如下：

$$\mu_A^{(1)} = -kT\ln\left[\frac{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}{N_A^{(1)}}(Q_0)_A^{(1)}\right]$$

$$\mu_A^{(2)} = -kT\ln\left[\frac{(Q_0)_A^{(2)} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}}{N_A^{(2)}}\right]$$

$$\mu_B^{(1)} = -kT\ln\left[\frac{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}{N_B^{(1)}}(Q_0)_B^{(1)}\right]$$

$$\mu_B^{(2)} = -kT\ln\left[\frac{(Q_0)_B^{(2)} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_B/kT}}{N_B^{(2)}}\right]$$

在二相体系达成相平衡时，化学势等式

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} \text{ 和 } \mu_B^{(1)} = \mu_B^{(2)}$$

当给出

$$N_A^{(2)} = \left(\frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}\right)\frac{(Q_0)_A^{(2)}}{(Q_0)_A^{(1)}} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

$$N_B^{(2)} = \left(\frac{N_B^{(1)}}{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}\right)\frac{(Q_0)_B^{(2)}}{(Q_0)_B^{(1)}} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_B/kT}$$

然后给出气相中组分 A 和 B 的分压力

$$P_A = \frac{N_A^{(2)} kT}{V} = \left(\frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}\right)\frac{\left[\frac{(Q_0^{\circ})_A^{(2)}}{N_{\circ}}\right]}{(Q_0)_A^{(1)}} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

$$P_B = \frac{N_B^{(2)} kT}{V} = \left(\frac{N_B^{(1)}}{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}\right)\frac{\left[\frac{(Q_0^{\circ})_B^{(2)}}{N_{\circ}}\right]}{(Q_0)_B^{(1)}} e^{-(\Delta\varepsilon_1)_B/kT}$$

现设当 $N_B^{(1)}=0$ 时，$P_A=P_A^\circ$，而当 $N_A^{(1)}=0$ 时，$P_B=P_B^\circ$，则上面的公式可被纳入喇乌耳(Raoult)定律的形式中：

$$P_A=\left(\frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(1)}+N_B^{(1)}}\right)P_A^\circ$$

$$P_B=\left(\frac{N_B^{(1)}}{N_A^{(1)}+N_B^{(1)}}\right)P_B^\circ$$

最后，我们将考虑一个由吸附相和气相组成的二相体系．吸附相中有 $M_s$ 个能吸附分子的定点和 $M$ 个被吸附的 A 分子．定域子组成的吸附相的配分函数可以写成

$$\Phi^{(1)}=\frac{M_s!}{M!(M_s-M)!}[(Q_0)_A^{(1)}]^M$$

气相系由 $N$ 个 A 分子组成，它的配分函数为

$$\Phi^{(2)}=\frac{[(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}]^N}{N!}$$

式中 $(\Delta\varepsilon_1)_A$ 为气体中 A 分子的基态超过被吸附的 A 分子的基态的能差．通过等温公式，我们可以给出 A 分子在吸附相和气相中的化学势

$$\mu_A^{(1)}=-kT\ln\left[\frac{M_s-M}{M}(Q_0)_A^{(1)}\right]$$

$$\mu_A^{(2)}=-kT\ln\left[\frac{(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}}{N}\right]$$

在这个二相体系达成相平衡时，我们可以给出

$$\frac{M_s-M}{M}(Q_0)_A^{(1)}=\frac{(Q_0)_A^{(2)}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}}{N}$$

然后得出

$$N=\left(\frac{M}{M_s-M}\right)\frac{(Q_0)_A^{(2)}}{(Q_0)_A^{(1)}}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

最后，我们可以得出郎缪尔(Langmuir)吸附等温式

$$P=\frac{\theta}{1-\theta}\cdot\frac{\left[\frac{(Q_0^\circ)_A^{(2)}}{N_\circ}\right]}{(Q_0)_A^{(1)}}e^{-(\Delta\varepsilon_1)_A/kT}$$

式中 $\theta=\frac{M}{M_s}$，$(Q_0^\circ)_A^{(2)}$ 为气体中 A 分子的标准配分函数．在给出上述郎缪尔方程时，我们还采纳了单分子层和均匀表面等工作假设．

……………………………………

归纳起来，处理等温平衡的统计力学方法大体上可以分成下列三个环节：

(1) 写出体系的配分函数．

(2) 通过等温公式，得出化学势函数．

(3) 根据化学势等式,得出等温平衡式.

本章建立了两个联系微观和宏观的公式,一个称为玻耳兹曼关系或绝热公式,而另一个称为等温公式.前者帮助我们阐明了熵的统计意义和孤立体系的熵增加原理,而后者为我们处理热力学体系的等温平衡问题提供了一个捷径.在应用绝热公式和等温公式处理平衡问题时,本章§13为定域子和离域子体系以及混合的独立子体系给出的微观状态数和配分函数公式,值得我们重视.

在这五章中,对处理独立子体系的统计原理和方法的介绍,已经基本上完成了.在下面四章中,我们将在这个基础上分别就气体反应平衡常数的计算、反应速度的统计理论、热力学体系的绝对熵与第三定律以及简并气体等问题进行讨论.而在第十章中我们再回来进一步介绍系综原理等新的统计原理和方法,然后在以后各章中将对若干简单而以启发性的相倚子体系展开讨论.

## 习 题

V-1 单原子气体的微观状态数为

$$\Omega=\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N e^{E/kT}$$

请验证下列结果:

(1)
$$\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{1}{kT}$$

(2)
$$\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{E,N}=\frac{P}{kT}$$

V-2 如果说三维平动子体系的熵所以随它体积递增的原因,可以归之于散开效应的话,那么只要不改变它的能级分布数,即不让散开效应发生作用时,体系的熵就会守恒.这样,请根据热力学公式 $P=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$ 和三维平动子的能谱公式引出公式

$$P=-\sum_i n_j\left(\frac{d\varepsilon_j}{dV}\right)=\frac{2}{3}\cdot\frac{E}{V}$$

V-3 当热力学体系的熵函数上增 1/10 熵单位时,试问体系的微观状态数当增长多少倍?[答案:$\sim 10^{1.32\times10^{22}}$]

V-4 如果三维平动子体系的配分函数在 Γ-空间中定义为

$$\Phi=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-E(x_1,\cdots,P_{z_N})/kT}dx_1\cdots dP_{z_N}$$

则请引出公式

$$\Phi=\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N=\frac{1}{N!}(Q_{Tr})^N$$

请对比体系和子的配分函数在相空间中的定义.在推引上式时有没有利用近似的斯透林公式和撷取最大项原理?

V-5 混合离域子体系给出微观状态数公式

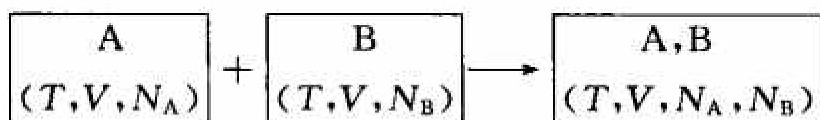
$$\Omega = \frac{(Q)_C^{N_C}(Q)_D^{N_D}}{N_C!N_D!}e^{[(E)_C+(E)_D]/kT}$$

试问在 C 和 D 是相同的分子时，这个公式是否适用？请为这个场合写出正确的公式，并请从相同分子的不可分辨性阐明这个公式在这里所表现的佯谬.

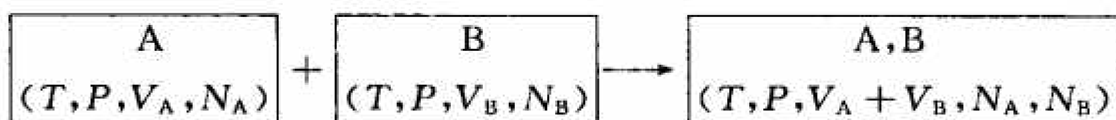
V-6　请论证，对任何温度为 $T$°K 的独立子体系来说，最可几分布给出的 $\beta$ 乘数必为 $-\frac{1}{kT}$.

V-7　在 § 14 中分析孤立体系的热平衡、压力平衡和混合趋向时，如果孤立体系是由两个双原子分子气体组成的话，我们会得出怎样的结果？

V-8　请利用吉布斯(Gibbs)分离混合气体的装置论证，完全气体 A 和 B 的混合过程




给出熵变 $\Delta S=0$. 请在这个基础上根据热力学原理论证，混合过程




当给出混合熵

$$\Delta S = k\left[N_A \ln\frac{N_A+N_B}{N_A} + N_B \ln\frac{N_A+N_B}{N_B}\right]$$
$$= -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

在吉布斯装置中，半透壁起了什么作用？如果分子 A 和 B 很相似时，制造这样的半透壁在技术上当很困难，但在原则上是否仍然可能？如果分子 A 和 B 是相同的分子时，情况又当如何？在这个极限场合下，前面关于熵变的结论是否有效？

V-9　设有气体 A 和 B 各半克分子，它们的温度和压力都是相同的，当它们在等温等压的条件下混合后会给出熵变或混合熵 $\Delta S=R\ln 2$. 但若当分子 A 和 B 是相同的分子时，这个熵变是否抵触熵函数的广度性质？如何阐明混合熵公式在这里表现出来的所谓吉布斯佯谬？

V-10　现在考虑两个体积相同的容器，它们之间通过一个活栓连接起来，而其中一个容器盛放一克原子氦气，另一个容器则为真空，并把容器和气体合起来当作一个孤立体系. 请验证下列结果：

(1) 体系的微观状态数为

$$\Omega_1 = \frac{Q_1^{N_o}}{N_o!}e^{E/kT}$$

而把活栓打开后，则为

$$\Omega_2 = \frac{Q_2^{N_o}}{N_o!}e^{E/kT} = \frac{(2Q_1)^{N_o}}{N_o!}e^{E/kT}$$

(2) 当把活栓重新关上时，体系的微观状态数为

$$\Omega_3 = \frac{Q_1^{\frac{N_o}{2}\pm m}}{\left(\frac{N_o}{2}\pm m\right)!}\cdot\frac{Q_1^{\frac{N_o}{2}\mp m}}{\left(\frac{N_o}{2}\mp m\right)!}e^{E/kT} = \sqrt{\frac{2}{\pi N_o}}e^{-2m^2/N_o}\Omega_2$$

的可几率为 $\sqrt{\frac{2}{\pi N_o}}e^{-2m^2/N_o}$，而体系的熵值在这时下降 $10^{-6}$ 或更多熵单位的可几率则约为 $1/10^{1.3\times10^{17}}$.

[提示：当 $x$ 很大时，误差函数可展开为

$$\mathrm{erf}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y = 1 - \frac{\mathrm{e}^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}\left[1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1\cdot 3}{(2x^2)^2} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{(2x^2)^3} + \cdots\right]$$

V-11　气体的平动熵定义为

$$S_{\mathrm{Tr}} = k\ln\left[\frac{Q_{\mathrm{Tr}}^N}{N!}\mathrm{e}^{E_{\mathrm{Tr}}/kT}\right]$$

则请引出下列称为萨古-太特洛德(Sackur-Tetrode)方程的平动熵公式：

$$\tilde{S}_{\mathrm{Tr}} = R\left[\ln\frac{M^{3/2}T^{5/2}}{P} - 1.164\right]$$

式中 $M$ 为分子量，而 $P$ 为以大气压计的气体压力. 再请论证，如果不用因子 $N!$ 修正离域子的不可分辨性时，得出的平动熵公式将抵触熵函数的广度性质.

V-12　设有一个函数 $f(x,y,z)$，它能满足下式：

$$f(lx,ly,lz) = l^n f(x,y,z)$$

则这个函数称为变数 $x,y$ 和 $z$ 的 $n$ 次齐次函数，请论证欧勒齐次函数定理

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = nf$$

[提示：先在齐次函数的定义式中令 $lx=u, ly=v$ 和 $lz=w$，然后在定义式中对 $l$ 取偏导数后得出 $x\dfrac{\partial f}{\partial u}+y\dfrac{\partial f}{\partial v}+z\dfrac{\partial f}{\partial w}=nl^{n-1}f(x,y,z)$，最后令 $l=1$ 即可.]

V-13　请论证，热力学体系的熵函数和微观状态数的对数是变数 $E,V$ 和 $N$ 的一次齐次函数，并请根据欧勒齐次函数定理引出公式

$$E\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} + N\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = S$$

$$E\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,E} + N\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}\right)_{E,V} = \ln\Omega$$

请对这些结果与下列热力学公式进行对比：

$$G = E - TS + PV = N\mu$$

V-14　请论证，函数 $E(N,S,V)$，$F_T(N,V)$ 和 $G_{T,P}(N)$ 都为一次齐次函数. 化学势的定义式为

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

但为什么化学势能直接给出自由焓函数，即 $G=N\mu$，但不能给出自由能和能函数，即 $F\neq N\mu$ 和 $E\neq N\mu$?

V-15　请论证，在一个由组分 A 和 B 组成的二相体系中，达成相平衡的标志为化学势等式 $\mu_{\mathrm{A}}^{(1)}=\mu_{\mathrm{A}}^{(2)}$ 和 $\mu_{\mathrm{B}}^{(1)}=\mu_{\mathrm{B}}^{(2)}$.

V-16　某一完全气体的微观状态数和配分函数各为 $\Omega=\dfrac{Q^N}{N!}\mathrm{e}^{E/kT}$ 和 $\Phi=Q^N/N!$，请为这个气体验证下面两个等式：

(1) $\mu=\left(\dfrac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}=-T\left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}=\left(\dfrac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\left(\dfrac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$

(2) $G=N\mu$

V-17　爱因斯坦晶体的配分函数为

$$\Phi = [e^{-h\nu/2kT}/1 - e^{-h\nu/kT}]^{3N}$$

请利用等温公式和吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)公式

$E=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,N}$引出晶体的振动能公式

$$E = 3N\left[\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]$$

然后请引出晶体的振动熵公式

$$S = -3Nk\frac{\partial}{\partial T}[T\ln(1-e^{-h\nu/kT})]$$

并请阐明，为什么晶体的零点振动并不对振动熵作出任何贡献？

V-18　现设气体分子的标准配分函数为 $Q_0^\circ$，则请推引气体的标准热力学函数公式如下：

$$F^\circ_T - E^\circ_0 = -RT\ln\frac{Q^\circ_0}{N_\circ} - RT$$

$$G^\circ_T - E^\circ_0 = -RT\ln\frac{Q^\circ_0}{N_\circ}$$

$$H^\circ_T - E^\circ_0 = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q^\circ_0}{\partial T}\right)$$

$$S^\circ_T = R\left[\frac{\partial(T\ln Q^\circ_0/N_\circ)}{\partial T}\right]$$

这些标准热力学函数显然都涉及一个克分子的气体.

V-19　气体反应 $a\mathrm{A}+b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$ 的平衡常数 $K_P$ 的示式为

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{\left[\frac{(Q_0^\circ)_C}{N_\circ}\right]^c\left[\frac{(Q_0^\circ)_D}{N_\circ}\right]^d}{\left[\frac{(Q_0^\circ)_A}{N_\circ}\right]^a\left[\frac{(Q_0^\circ)_B}{N_\circ}\right]^b} e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

请为平衡常数

$$K_{N^*} = \frac{(N^*)_C^c(N^*)_D^d}{(N^*)_A^a(N^*)_B^b}$$

和

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

也引出适当的示式. 在上式中 $N^*$ 和 $C$ 分别代表单位体积(立方厘米)中的分子数和克分子数.

V-20　反应气体 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 的配分函数为

$$\Phi_0 = \frac{[(Q_0)_H e^{-D_{H_2}/2kT}]^{N_H}(Q_0)_{H_2}^{N_{H_2}}}{N_H!\,N_{H_2}!}$$

而 $H_2$ 气和 H 气的标准配分函数各为

$$(\Phi_0^\circ)_{H_2} = \frac{(Q_0^\circ)_{H_2}^{N_\circ}}{N_\circ!}$$

$$(\Phi_0^\circ)_H = \frac{[(Q_0^\circ)_H e^{-D_{H_2}/2kT}]^{N_\circ}}{N_\circ!}$$

则请验证下列结果.

(1) 反应气体的自由焓函数可以写成

$$G_T = -N_{H_2}\left[kT\ln\frac{(Q_0)_{H_2}}{N_{H_2}} - (\varepsilon_1)_{H_2}\right] - N_H\left[kT\ln\frac{(Q_0)_H}{N_H} - (\varepsilon_1)_H\right]$$

而 $H_2$ 分子和 H 原子的化学势可以写成

$$\mu_{H_2} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{H_2}}\right)_{T,P,N_H} = -kT\ln\frac{(Q_0)_{H_2}}{N_{H_2}} + (\varepsilon_1)_{H_2}$$

$$\mu_H = \left(\frac{\partial G}{\partial N_H}\right)_{T,P,N_{H_2}} = -kT\ln\frac{(Q_0)_H}{N_H} + (\varepsilon_1)_H$$

从而可以根据化学势等式给出

$$K_P = \frac{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_H}{N_\circ}\right]^2}{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_{H_2}}{N_\circ}\right]} e^{-D_{H_2}/kT}$$

(2) $H_2$ 气和 H 气的标准自由焓函数可以写成

$$(G_T^\circ - E_0^\circ)_{H_2} = -RT\ln\frac{(Q_0^\circ)_{H_2}}{N_\circ}$$

$$(G_T^\circ - E_0^\circ)_H = -RT\ln\frac{(Q_0^\circ)_H}{N_\circ}$$

而反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 的标准自由焓变为

$$\Delta G_T^\circ = -RT\ln\left\{\frac{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_H}{N_\circ}\right]^2}{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_{H_2}}{N_\circ}\right]} e^{-\Delta E_0^\circ/RT}\right\} = -RT\ln K_P$$

(3) 现在按下式定义平衡常数 $K_P$ 的焓因子和熵因子：

$$K_P = e^{-\Delta H_T^\circ/RT} e^{\Delta S_T^\circ/R}$$

式中焓因子显为 $e^{-\Delta H_T^\circ/RT} = e^{-\Delta E_T^\circ/RT} \cdot e^{-1}$，则熵因子当为

$$e^{\Delta S_T^\circ/R} = e\frac{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_H}{N_\circ}\right]^2}{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_{H_2}}{N_\circ}\right]} e^{\Delta(E_T^\circ - E_0^\circ)/RT}$$

这个熵因子也可从下式中得出：$\Delta S_T^\circ = R\left[\dfrac{\partial(T\ln K_P)}{\partial T}\right]$

V-21 根据上题的(3)中的结果，我们可以给出，反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 的平衡常数为

$$K_P = \{e^{-\Delta E_T^\circ/RT}\} \times \left\{\frac{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_H}{N_\circ}\right]^2}{\left[\dfrac{(Q_0^\circ)_{H_2}}{N_\circ}\right]} e^{\Delta(E_T^\circ - E_0^\circ)/RT}\right\}$$

请阐明下列论断：

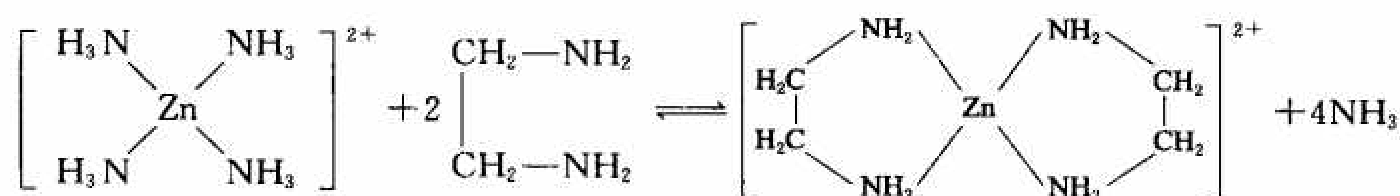
(1) 能量因子 $e^{-\Delta E_T^\circ/RT}$ 要求反应按标准能函数 $\sum E_T^\circ$ 减低的方向进行，即按 H 原子复合的方向进行.

(2) 在熵因子中，$\dfrac{Q_0^\circ}{N_\circ}$ 代表标准状态中每个子在它能谱“大厦”中所分享的有效容量，$(E_T^\circ - E_0^\circ)$ 代表标准热能函数，也与有效容量 $\dfrac{Q_0^\circ}{N_\circ}$ 一起增大. 因此，当原子在生成物的形式中，相对于它

们在反应物的形式中，有效容量较大的平动自由度等越多和运动自由度开放得越充分时，熵因子就越大.

(3) 熵因子要求反应按运动自由度开放得比较充分的方向进行. 这个效应一般称为熵效应. 在高温和能量因子作用不大的场合下，平衡常数主要受制于熵因子，而这样的场合是熵效应比较突出的场合.

V-22　两个乙二胺分子与 $Zn^{2+}$ 离子形成的螯合离子要比四个氨分子与 $Zn^{2+}$ 所形成的络合离子安定得多，即在置换反应



中，平衡常数 $K\gg 1$. 这个效应称为螯合效应. 请设法论证，螯合效应主要是一种熵效应. [参阅 Orgel, Transition-Metal Chemistry(1960), 14 页; Bailar, Chemistry of the Coordination Compounds(1956), 249 页.]

V-23　考虑一个对称的有机二元酸 $HOOC(CH_2)_4COOH$，它在水溶液中的两级电离反应为



$$HAH \rightleftharpoons H^+ + HA^-$$



$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^=$$

它们的电离常数设各为 $K_1$ 和 $K_2$，则可得出

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{(N^*_{AH^-})^2}{N^*_{HAH}N^*_{A^=}}$$

而这个平衡涉及的反应显为



$$HAH + A^= \rightleftharpoons AH^- + AH^-$$

请论证，能量因子在这个反应中的作用不大，而它的熵因子和平衡常数都可以简化为生成物与反应物分子的对称数乘积比的例数 $\frac{1}{R_\sigma}$，即

$$K \to e^{\Delta S/R} \to \frac{1}{R_\sigma}$$

式中

$$R_\sigma = \frac{\sigma^2_{AH^-}}{\sigma_{HAH}\sigma_{A^=}}$$

并请设法验证

$$R_\sigma = \frac{\sigma^2_{AH^-}}{\sigma_{HAH}\sigma_{A^=}} = \frac{1}{4}$$

[参阅　185 页关于一个反应的对称数乘积比的定义.]

V-24　请按定义式

$$K = e^{-\Delta H/RT}e^{\Delta S/R}$$

为反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 给出平衡常数 $K_N$，$K_{N^*}$ 和 $K_{n^*}$ 中熵因子的示式，并请阐明，在这些熵因子中熵变 $\Delta S$ 各涉及怎样的标准状态?

V-25　现在考虑一个二维平动子体系，二维平动子的能谱公式为

$$\varepsilon(p,q) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2}\right)$$

$$p, q = 1, 2, 3, \cdots\cdots$$

体系的面积 $A = ab$. 请引出二维平动子的配分函数以及这个体系的配分函数和热力学函数 $F$, $E, S, \mu, G, -\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,N}$.

V-26　金属 $A$ 设为熔点很高的固体,它的蒸气为单原子气体 A,则可按下式求算金属在较高温度下时的饱和蒸气压:

$$P_{\mathrm{A}} = \frac{\left[\frac{(Q_0^{\circ})_{\mathrm{A}}^{(2)}}{N_{\circ}}\right]}{(Q_0)_{\mathrm{A}}^{(1)}} e^{-\Delta\epsilon_1/kT}$$

(1) 请验证,下列简化假设的合理性:

$$(Q_0)_{\mathrm{A}}^{(1)} \doteq \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3$$

$$(Q_0^{\circ})_{\mathrm{A}}^{(2)} = RT\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}} kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$N_{\circ}(\Delta\epsilon_1) \doteq (\widetilde{L}_{\mathrm{S}})_0$$

式中$(\widetilde{L}_{\mathrm{S}})_0$为金属 A 在 0°K附近时的克分子升华能.

(2) 请引出这个金属的饱和蒸气压公式

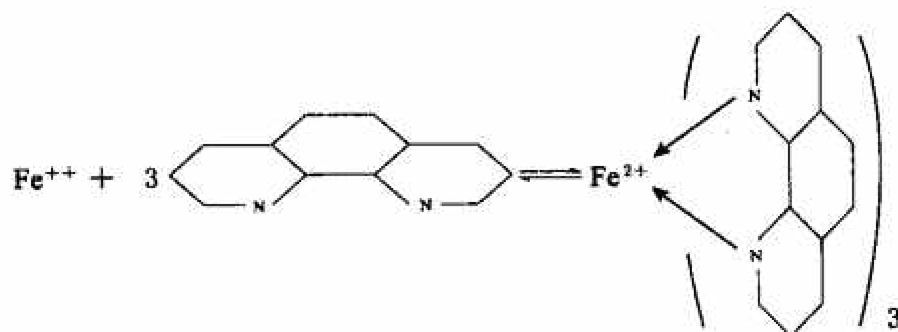
$$P_{\mathrm{A}} = \frac{(2\pi m_{\mathrm{A}})^{3/2}\nu^3}{\sqrt{kT}} e^{-(\widetilde{L}_{\mathrm{S}})_0/RT}$$

V-27　现设双原子分子 $A_2$ 在吸附相中都会分解为单原子分子 A,则请引出郎缪尔吸附等温式

$$\sqrt{P_{\mathrm{A}_2}} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{\left[\frac{(Q_0^{\circ})_{\mathrm{A}_2}^{(2)}}{N_{\circ}}\right]^{1/2}}{(Q_0)_{\mathrm{A}}^{(1)}} e^{-\left[\frac{1}{2}(\epsilon_1)_{\mathrm{A}_2}^{(2)} - (\epsilon_1)_{\mathrm{A}}^{(1)}\right]/kT}$$

式中 $\theta = M/M_{\mathrm{S}}$. 请总结郎缪尔吸附模型的要点.

V-28　在 $T$°K下的水溶液中,下列反应的平衡常数为 $K_c$ 克分子$^{-3}$ · 升$^3$:




式中 $Fe^{++}$ 为 $n=4$ 的顺磁性离子,而络合剂分子以及它和 $Fe^{++}$ 按内 $d$-轨道形成的八面体构型的螯合离子却各为 $n=0$ 的反磁性分子和离子. 请论证,在强度为 $\mathscr{H}$ 的磁场中,上述平衡常数当降为

$$K_c(\mathscr{H}) \doteq \left[1 - \left(\frac{2\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}{kT}\right)^2\right] K_c \text{ 克分子}^{-3} \cdot \text{升}^3$$

[参阅　第四章中的 11-2. 以及习题Ⅳ-33.]

$\left[\text{提示}: \sinh x \doteq x + \frac{x^3}{3!}\right]$

# 第六章 平衡常数

本章将着重介绍简单气体反应平衡常数的计算方法以及有关的原理和结果.我们着眼的气体反应主要是双原子气体反应和同位素交换反应.这两类气体反应都各有它们的简单之处,而对它们来说,计算平衡常数的统计力学方法一般也可收到事半功倍的效果.最后,我们还将交待,从分子的配分函数,人们往往并不直接计算反应的平衡常数,而先编造各种化学物质的热力学函数$\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$等的数值表,然后再利用这样的数值表来为一系列有关反应求算平衡常数.这样的做法一般可以允许统计力学方法去与热力学第三定律所提供的方法有所配合和补充,从而也可把应用的范围有所扩大.

## §16 双原子气体反应

我们在这里将交待双原子气体反应的三个实例.在实例$I_2 \rightleftharpoons 2I$中,平衡常数的实验值测定得很精确,从而计算值与实验值的对比可以检验统计力学方法.第二个实例是氢分子的离解反应,$H_2 \rightleftharpoons 2H$.对这个反应来说,从统计力学方法来取得平衡常数,比起实验测定来,是一件事半功倍的工作.第三个实例$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$代表双分子气体反应:$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$,也代表同位素交换反应.

### 16-1 气体反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$

斯他克(Starck)和波顿斯坦(Bodenstein)[①]曾在一系列较高的温度下精确测定了反应$I_2 \rightleftharpoons 2I$的平衡常数,所得结果列于下表中.后来,吉布孙(Gibson)和海特勒(Heitler)[②]应用统计力学方法计算了这个反应的平衡常数,所得结果与前面的测定结果对比于表16-1中.这个对比说明,计算值与观测值很为一致.

根据第五章§15中得出的原理,我们可为化学反应$I_2 \rightleftharpoons 2I$的平衡常数给出下列公式:

---

① Starck und Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, **16**, 965(1910).

② Gibson und Heitler, *Z. physik*, **49**, 465(1928).

表 16-1 反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 的平衡常数值

| 温度($t$℃) | $K_P$ 的观测值 | $K_P$ 的计算值 |
|---|---|---|
| 800 | $1.14\times10^{-2}$大气压 | $1.13\times10^{-2}$大气压 |
| 900 | $4.74\times10^{-2}$ | $4.79\times10^{-2}$ |
| 1000 | $1.65\times10^{-1}$ | $1.65\times10^{-1}$ |
| 1100 | $4.92\times10^{-1}$ | $4.94\times10^{-1}$ |
| 1200 | 1.23 | 1.22 |

$$K_P=\frac{P_I^2}{P_{I_2}}=\frac{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)_I^2}{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)_{I_2}}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

在上式中,不难明确,$\Delta\varepsilon_1$ 实为 $I_2$ 分子的离解能 $D_{I_3}$,而 $I_2$ 分子的光谱给出,离解能为 1.544 电子伏特或 35.55 千卡·克分子$^{-1}$. 上式中 I 原子和 $I_2$ 分子的配分函数都是以它们基态能级为能量标度零点给出的标准状态配分函数.

在计算这个反应时,我们需要考虑的温度要比 $I_2$ 分子的转动特征温度高得多. 这样,不难论证,我们就无需考虑 I 原子和 $I_2$ 分子的核自旋,而只需为 $I_2$ 分子的转动自由度采用经典配分函数公式. 化学反应既已涉及价电子的运动,在这里写出 I 原子和 $I_2$ 分子的配分函数时,我们还需要考虑它们的电子状态.

在前面的公式中,I 原子和 $I_2$ 分子的标准配分函数可以分别纳入下列形式中:

$$(Q_0^\circ)_I=(Q_{Tr}^\circ)_I(Q_E)_I$$

$$(Q_0^\circ)_{I_2}=(Q_{Tr}^\circ)_{I_2}(Q_R)_{I_2}(Q_V)_{I_2}(Q_E)_{I_2}$$

除电子运动因子以外,配分函数中的其余因子各为

$$(Q_{Tr}^\circ)_I=RT\left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(Q_{Tr}^\circ)_{I_2}=RT\left(\frac{2\pi m_{I_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(Q_R)_{I_2}=\frac{8\pi^2 I_{I_2}kT}{2h^2}$$

$$(Q_V)_{I_2}=(1-e^{-h\nu_{I_2}/kT})^{-1}$$

式中各物理量的记号都代表按厘米·克·秒制单位给出的数值. 现在要着重讨论配分函数中的电子运动因子. 在温度不太高时,I 原子和 $I_2$ 分子的电子运动状态并不受到激发. 这样,它们的电子运动因子可纳入下列形式:

$$Q_E=\omega_1+\omega_2 e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT}+\cdots\doteq\omega_1$$

式中 $\omega_1$ 为电子运动基态能级的简并度. 碘原子基态的光谱项为$^2P_{\frac{3}{2}}$,它的总角动量数 $J=\frac{3}{2}$,从而 I 原子基态能级的简并度为

$$(\omega_1)_{\mathrm{I}}=2J+1=4$$

碘分子电子运动的基态为$^1\sum$，从而它的简并度为

$$(\omega_1)_{\mathrm{I}_2}=2\times0+1=1$$

这样，我们可以得出

$$(Q_E)_{\mathrm{I}}=4$$
$$(Q_E)_{\mathrm{I}_2}=1$$

最后，我们可以回来明确一下，在给出上述各个因子时，能量标度的零点都已放在基态能级上，正如前面要求的那样.

现在将上面给出的各个因子代入前面的平衡常数公式中，我们可以得出平衡常数

$$K_P=\frac{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)_{\mathrm{I}}^2}{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)_{\mathrm{I}_2}}\mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

$$=\frac{\left[\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}^\circ}{N_\circ}\right)_{\mathrm{I}}(Q_{\mathrm{E}})_{\mathrm{I}}\right]^2}{\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}^\circ}{N_\circ}\right)_{\mathrm{I}_2}(Q_{\mathrm{R}})_{\mathrm{I}_2}(Q_{\mathrm{V}})_{\mathrm{I}_2}(Q_{\mathrm{E}})_{\mathrm{I}_2}}\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{I}_2}/kT}$$

$$=\frac{\left[kT\left(\frac{2\pi m_1kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(4)\right]^2\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{I}_2}/kT}}{kT\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{I}_2}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{8\pi^2I_{\mathrm{I}_2}kT}{2h^2}\right)(1-\mathrm{e}^{-h\nu_{\mathrm{I}_2}/kT})^{-1}(1)}$$

$$=\frac{4(m_1kT)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}I_{\mathrm{I}_2}h}(1-\mathrm{e}^{-h\nu_{\mathrm{I}_2}/kT})\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{I}_2}/kT}\ \text{达因·厘米}^{-2}$$

式中 $I_2$ 分子的转动惯量 $I_{\mathrm{I}_2}$ 和基本振动频率 $\nu_{\mathrm{I}_2}$ 都可以从$I_2$分子的光谱中引出，它们的数值分别为 $742.6\times10^{-40}$克·厘米$^2$ 和 $6.4058\times10^{12}$秒$^{-1}$. 连同$I_2$分子的离解能数据，我们可以得出平衡常数，经过压力单位的换算以后就可取得表 16-1 中的平衡常数计算值.

## 16-2　气体反应 $H_2\rightleftharpoons2H$

通过反应 $H_2\rightleftharpoons2H$，我们可以取得原子氢，而原子氢又可以通过同一个反应复合成氢分子. 原子氢在工业实践中可以用来焊接高熔点的金属. 利用原子氢复合发生大量热能的原子氢吹管可以产生高达 4000℃的高温. 在若干其他场合中，也

有涉及 $H_2$ 分子分解和 H 原子复合的反应. 郎缪尔[①]曾研究过这个反应，并在一系列温度下测定过这个反应的平衡常数. 测定的方法是在 $H_2$ 气中测量一炽热钨丝的散热情况. $H_2$ 分子不但通过它们的运动，而且也通过它们在金属丝上的分解和在容器壁上的复合来传导热量，从而可从导热情况中间接推算 $H_2$ 分子的离解常数. 当然，这样的测量固然可以间接给出上述反应的平衡常数数据，但精确度将受到较大的限制. 后来，乔克(Giauque)[②]为这个反应计算了平衡常数，并得出了精确的结果. 现将郎缪尔和乔克的结果对比于表 16-2 中. 表中给出的是这个反应在反应气体的总压力($P$)为 1 大气压时的离解常数，而反应的平衡常数 $K_P$ 与离解常数 $\alpha$ 可按下列公式换算：

$$K_P=\frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)}=\frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

**表 16-2　反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 的离解常数**

| 温度($T$°K) | 离解常数 $\alpha$(%) | |
|---|---|---|
| | 观测值(郎缪尔) | 计算值(乔克) |
| 298.1 | — | $1.8\times10^{-34}$ |
| 1000 | — | $1.36\times10^{-7}$ |
| 2000 | 0.17 | 0.083 |
| 2500 | 1.6 | 1.36 |
| 3000 | 7.2 | 8.39 |
| 3500 | 21 | 29.7 |
| 4000 | — | 64.2 |
| 5000 | — | 95.8 |

现在我们可以交待一下 $H_2$ 分子离解反应平衡常数的计算公式. 这个公式可以给出如下：

$$K_P=\frac{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)_H^2}{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)_{H_2}}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}=\frac{\left[\left(\frac{Q_{Tr}^\circ}{N_\circ}\right)_H(Q_N)_H(Q_E)_H\right]^2}{\left(\frac{Q_{Tr}^\circ}{N_\circ}\right)_{H_2}(Q_{R,N})_{H_2}(Q_V)_{H_2}(Q_E)_{H_2}}e^{-D_{H_2}/kT}$$

如果我们不考虑$H_2$分子振动的非谐性和转动的非刚性等复杂因素时，上述公式可以简化为

① Langmuir, *J. A. C. S.*, **34**, 860(1912); **36**, 1708(1914); **37**, 417(1915).

② Giauque, *J. A. C. S.*, **52**. 4829(1930).

$$K_P=\frac{\left[\left(\frac{Q^{\circ}_{Tr}}{N_{\circ}}\right)_{H}(Q_E)_H\right]^2 e^{-D_{H_2}/kT}}{\left(\frac{Q^{\circ}_{Tr}}{N_{\circ}}\right)_{H_2}(Q_R)_{H_2}(Q_V)_{H_2}(Q_E)_{H_2}}$$

$$=\frac{\left[kT\left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(2)\right]^2 e^{-D_{H_2}/kT}}{kT\left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{8\pi^2 I_{H_2} kT}{2h^2}\right)(1-e^{-h\nu_{H_2}/kT})^{-1}(1)}$$

$$=\frac{(m_H kT)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} I_{H_2} h}(1-e^{-h\nu_{H_2}/kT})e^{-D_{H_2}/kT}\ \text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}$$

式中 $I_{H_2}$，$\nu_{H_2}$ 和 $D_{H_2}$ 分别为 $0.467\times10^{-40}$ 克 · 厘米$^2$，$1.319\times10^{14}$ 秒$^{-1}$ 和 4.476 电子伏特. 而乔克在给出表 16-2 中的结果时，曾按下列公式求算 $H_2$ 分子的配分函数因子：

$$(Q_{R,N})_{H_2}(Q_V)_{H_2}=1\times\sum_{J=0,2,4,\cdots}(2J+1)e^{-\varepsilon(v,J)/kT}+3\times\sum_{J=1,3,5,\cdots}(2J+1)e^{-\varepsilon(v,J)/kT}$$

式中

$$\varepsilon(v,J)=\varepsilon_v+B_v\left(J+\frac{1}{2}\right)^2-D_v\left(J+\frac{1}{2}\right)^4+H_v\left(J+\frac{1}{2}\right)^6$$

在乔克的工作中 $\varepsilon_v$ 和 $B_v$ 的数值如下表所示：

| v | $\varepsilon_v$(厘米$^{-1}$) | $B_v$(厘米$^{-1}$) |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 59.354 |
| 1 | 4,161.96 | 56.404 |
| 2 | 8,083 | 53.630 |
| 3 | 11,778.5 | 50.834 |
| 4 | 15,247.5 | 48.008 |

而 $D_v$ 和 $H_v$ 则分别为

$$D_v=\left[0.0465-0.00135\left(v+\frac{1}{2}\right)\right]\text{厘米}^{-1}$$

$$H_v=5.18\times10^{-5}\ \text{厘米}^{-1}$$

### 16-3 气体反应 $H_2+D_2\rightleftharpoons 2HD$

根据第五章 § 15 中得出的原理，我们可为气体反应 $H_2+D_2\rightleftharpoons 2HD$ 给出下列平衡常数公式：

$$K_P=\frac{\left(\frac{Q^{\circ}_0}{N_{\circ}}\right)^2_{HD}}{\left(\frac{Q^{\circ}_0}{N_{\circ}}\right)_{H_2}\left(\frac{Q^{\circ}_0}{N_{\circ}}\right)_{D_2}}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

这个反应既是同分子数反应，上式可以简化为

$$K_P = \frac{(Q_0^\circ)_{HD}^2}{(Q_0^\circ)_{H_2}(Q_0^\circ)_{D_2}} e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

现在考虑反应气体的温度要比这些分子的转动特征温度高得多，而又比它们的振动特征温度低得多. 这样，上式中的指数前因子可以进一步简化如下：

$$\frac{(Q_0^\circ)_{HD}^2}{(Q_0^\circ)_{H_2}(Q_0^\circ)_{D_2}} = \frac{[(Q_{Tr}^\circ)_{HD}(Q_R)_{HD}(Q_V)_{HD}]^2}{[(Q_{Tr}^\circ)_{H_2}(Q_R)_{H_2}(Q_V)_{H_2}][(Q_{Tr}^\circ)_{D_2}(Q_R)_{D_2}(Q_V)_{D_2}]}$$

$$= \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2}\right)\left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}}\right)$$

如果我们将这些分子的质量、对称数和转动惯量数据代入后，可以得出，上式中的指数前因子当为 4.24.

在上面的公式中，指数因子与 $\Delta\varepsilon_1$ 有关. 图 16-1 示出反应物($H_2+D_2$)和生成物(HD+HD)以及离解产物(H+H+D+D)等基态能级间的关系. 不难从图中为

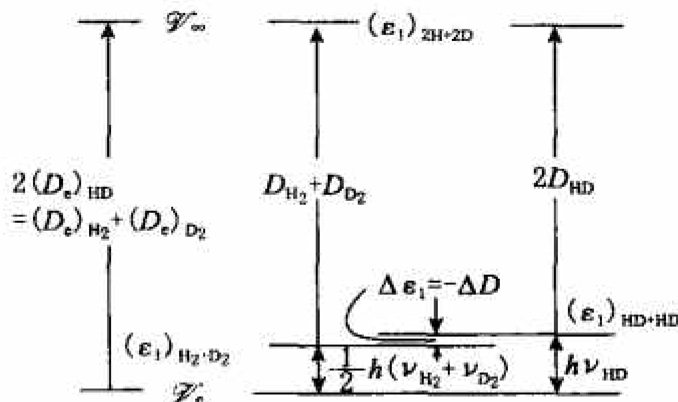



图 16-1 反应物($H_2+D_2$)和生成物(HD+HD)以及(H+H+D+D)等基态能级间的关系图

这个反应得出

$$\Delta\varepsilon_1 = (\varepsilon_1)_{(HD+HD)} - (\varepsilon_1)_{(H_2+D_2)} = D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD}$$

式中 $D_{H_2}$，$D_{D_2}$ 和 $D_{HD}$ 各为 $H_2$，$D_2$ 和HD分子的离解能. 以后可从图 17-1 中进一步得出

$$\Delta\varepsilon_1 = h\left(\nu_{HD} - \frac{1}{2}\nu_{H_2} - \frac{1}{2}\nu_{D_2}\right)$$

这样，我们可以给出，上式中的指数因子为 $e^{-157/1.987T}$.

根据上面的结果，我们最后可以为反应 $H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 给出公式

$$K_P = 4.24 \times e^{-\frac{157}{1.987T}}$$

表 16-3 中给出的计算值是从这个公式得出的. 质谱仪法测得的实验值①也并列在表中. 从表中可见，计算值是与观测值相符的. 这也说明，在 200°K 以上，这些

① Rittenberg, Bleakney and Urey, *J. Chem. Phys.*, **2**, 48(1934).

分子的转动确已属于经典场合，而在 1000°K 以下时，振动态的激发也确可不必考虑.

**表 16-3 反应 $H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 的平衡常数值**

| 温度（$T$°K） | $K_P$ 的观测值 | $K_P$ 的计算值 |
|---|---|---|
| 83 | 2.24 | 2.20 |
| 195 | 2.95 | 2.88 |
| 298 | 3.28 | 3.27 |
| 670 | 3.78 | 3.78 |

# §17 同位素交换反应

对计算平衡常数的统计力学方法来说，同位素交换反应提供了富有成效的研究对象. 我们首先要对同位素交换反应的特点有所分析，然后进一步明确，交换反应之所以能富集同位素，当与分子运动中的量子效应有关. 计算同位素交换反应的平衡常数既可为富集同位素的实践指明发展方向，也可对精密测定化学原子量的可能和意义有所澄清. 后者是涉及每一个化学工作者的问题.

### 17-1 同位素交换反应的特点

同位素交换反应自成一类，下面要对它们的一般情况和特点有所交待.

在同位素交换反应的反应式中，反应物和生成物的分子数总是相等的. 这样的反应一般称为等分子数反应. 这个特点不难在下列同位素交换反应中窥见：



$$H_2+D_2 \rightleftharpoons HD+HD$$



$$H_2+2DI \rightleftharpoons D_2+2HI$$



$$H_2+D_2O \rightleftharpoons D_2+H_2O$$



$$H_2+DHO \rightleftharpoons HD+H_2O$$



$$O_2^{16}+2H_2O^{18} \rightleftharpoons O_2^{18}+2H_2O^{16}$$



$$2H_2O^{18}+CO_2^{16} \rightleftharpoons 2H_2C^{16}+CO_2^{18}$$

在每一个同位素交换反应的反应式中，反应物和生成物分子一一对应，形成一个个同位素置换分子对. 例如在上面第二个反应中，$H_2$ 和 $D_2$ 形成一个同位素置换分子对，而 DI 和 HI 也形成一个同位素置换分子对.

对每一个同位素交换反应来说，我们以后将看到，对称数乘积比是一个具有关键性意义的数值. 而一个反应的对称数乘积比定义为

$$R_\sigma=\frac{\text{各个生成物分子的对称数的乘积}}{\text{各个反应物分子的对称数的乘积}}$$

在上面列举的若干同位素交换反应中，第一个反应的对称数乘积比为$\frac{1}{4}$，而对其余

各个反应来说，$R_\sigma=1$.

同位素交换反应的第三个重要情况交待起来要费点周折. 为了简单明了，我们将先从双原子分子 $H_2$，$D_2$ 和 HD 的情况谈起.

在第四章的 § 9 中已经指出，双原子分子都有一个能量曲线 $E(r)$或位能曲线 $\mathscr{V}(r)$，如图 9-1 中所示. 对双原子分子 $H_2$，$D_2$ 和 HD 来说，核的质量虽有不同，但核的电荷和核外电子的情况却并无差异. 而这些分子的位能函数 $\mathscr{V}(r)$是由核的电荷和核外电子的情况决定的，从而它们的位能函数 $\mathscr{V}(r)$应该是相同的，如图 17-1 中所示. 换言之，如果说双原子分子中的价电子云宛如一个连接两个原子的弹簧的话，那么这三种同位素置换分子中的弹簧应该是相同的.

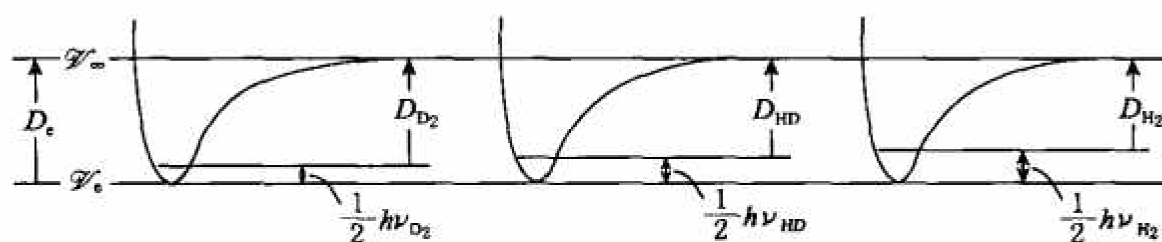



图 17-1　双原子分子 $H_2$，$D_2$ 和 HD 的位能函数

从图 17-1 中可见，对整个同位素置换分子系列 $H_2$-HD-$D_2$ 来说，位能函数是相同的，位能函数的最低值 $\mathscr{V}_e$ 与离解极限值 $\mathscr{V}_\infty$之间的差额

$$D_e=\mathscr{V}_\infty-\mathscr{V}_e$$

也应该是相同的. 而分子的离解能为

$$D=D_e-\frac{1}{2}h\nu=D_e-\frac{1}{2}h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}\right)$$

式中 $f$ 和 $\mu$ 各为双原子分子的弹力常数和简化质量. 这样，我们可以为上面三个同位素置换分子得出

$$D_{H_2}=D_e-\frac{1}{2}h\nu_{H_2}=D_e-\frac{1}{2}h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu_{H_2}}}\right)$$

$$D_{D_2}=D_e-\frac{1}{2}h\nu_{D_2}=D_e-\frac{1}{2}h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu_{D_2}}}\right)$$

$$D_{HD}=D_e-\frac{1}{2}h\nu_{HD}=D_e-\frac{1}{2}h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu_{HD}}}\right)$$

根据这个结果，我们可以不难为 § 16 中考虑过的反应 $H_2+D_2\rightleftharpoons 2HD$ 得出

$$\Delta\varepsilon_1=D_{H_2}+D_2-2D_{HD}=h\left(\nu_{HD}-\frac{1}{2}\nu_{H_2}-\frac{1}{2}\nu_{D_2}\right)$$

从而还可以明确，平衡常数公式中的指数因子 $e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$ 起源于分子的零点能效应. 零点能效应是一种量子效应，而在经典场合下，零点能效应消退后会给出 $\Delta\varepsilon_1=0$ 和 $e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}=1$.

上面谈到的分子 $H_2$，$D_2$ 和 HD 是三种同位素置换分子，它们构成一个同位素置换分子系列．而上面得出的主要结论显然可以推广到每一个同位素置换分子系列．换言之，对每一个同位素置换分子系列来说，位能函数应该是相同的，而位能函数的最低值 $\mathscr{V}_e$ 与离解极限值 $\mathscr{V}_\infty$ 之间的差额 $D_e=(\mathscr{V}_\infty-\mathscr{V}_e)$ 也应该是相同的．而对任何一个同位素交换反应来说，我们不难论证，各个反应物分子的位能函数最低值与离解极限值的差额的总和应该等于各个生成物分子的位能函数最低值与离解极限值的差额总和．这样，如果不考虑分子的零点振动能效应时，反应物分子和生成物分子分别离解成基态的原子产物 $\sum_i n_i O_i$ 时所需消耗的离解能应该是相同的．图 17-2 为同位素交换反应



$$2H_2O^{18}+CO_2^{16}\rightleftharpoons 2H_2O^{16}+CO_2^{18}$$

示意出上述结论．图中 $\epsilon_{H_2O^{18}}$，$\epsilon_{CO_2^{16}}$，$\epsilon_{H_2O^{16}}$ 和 $\epsilon_{CO_2^{18}}$ 分别代表分子 $H_2O^{18}$，$CO_2^{16}$，$H_2O^{16}$ 和 $CO_2^{18}$ 的零点振动能．而对一个多原子分子来说，零点振动能当为

$$\epsilon=\sum_{i=1}^{3n-6}\frac{1}{2}h\nu_i \text{ 或} \sum_{i=1}^{3n-5}\frac{1}{2}h\nu_i$$

式中 $\nu_i$ 为分子各种简正振动方式的基本频率．从图 17-2 中不难为上述同位素交换反应得出

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_1&=[2D_{H_2O^{18}}+D_{CO_2^{16}}]-[2D_{H_2O^{16}}+D_{CO_2^{18}}]\\&=[2\epsilon_{H_2O^{16}}+\epsilon_{CO_2^{18}}]-[2\epsilon_{H_2O^{18}}+\epsilon_{CO_2^{16}}]\\&=\Delta\epsilon\end{aligned}$$

图中所示意的其他情况也是不难自明的．

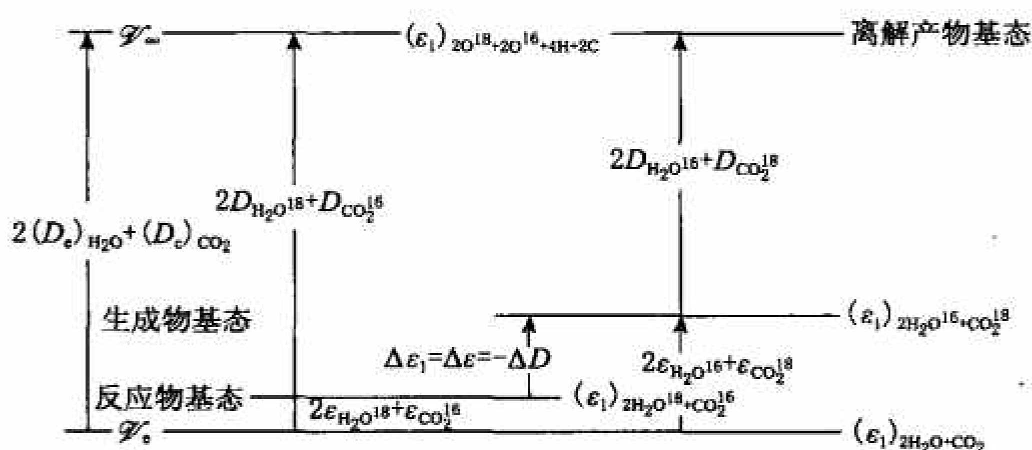



图 17-2　同位素交换反应 $2H_2O^{18}+CO_2^{16}\rightleftharpoons 2H_2O^{16}+CO_2^{18}$ 中反应物和生成物以及离解产物等基态的能值关联图

## 17-2　同位素交换反应在经典场合下的平衡常数

我们在这里将要论证，如果没有量子效应或在经典场合下，同位素交换反应的

平衡常数当等于它对称数乘积比的倒数，即 $K_P=\dfrac{1}{R_\sigma}$.

我们可以围绕同位素交换反应



$$2H_2O^{18}+CO_2^{16}\rightleftharpoons 2H_2O^{16}+CO_2^{18}$$

来论证这个结论，然后再推广到其他同位素交换反应中去.

同位素交换反应既都是等分子数反应，我们可为上述反应给出下列求算平衡常数的公式：

$$K_P=\frac{(Q_0^\circ)^2_{H_2O^{16}}(Q_0^\circ)_{CO_2^{18}}}{(Q_0^\circ)^2_{H_2O^{18}}(Q_0^\circ)_{CO_2^{16}}}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

我们考虑的既是经典场合，分子的标准配分函数当可不难在相空间中给出和演化如下：

$$(Q_0^\circ)_{H_2O^{18}}=\frac{1}{\sigma_{H_2O^{18}}h^9}\int\cdots\int e^{-\varepsilon_{H_2O^{18}}(x_{H_{(1)}},\cdots,p_{z_{O^{18}}})/kT}\,dx_{H_{(1)}}\cdots dp_{z_{O^{18}}}$$

$$=\left\{\left[\left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^2\left(\frac{2\pi m_{O^{18}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}\times\left\{\frac{1}{\sigma_{H_2O^{18}}}\cdot u^3_{H_2O^{18}}\right\}$$

$$(Q_0^\circ)_{CO_2^{16}}=\frac{1}{\sigma_{CO_2^{16}}h^9}\int\cdots\int e^{-\varepsilon_{CO_2^{16}}(x_C,\cdots,p_{z_{O^{16}_{(2)}}})/kT}\,dx_C\cdots dp_{z_{O^{16}_{(2)}}}$$

$$=\left\{\left(\frac{2\pi m_C kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\left(\frac{2\pi m_{O^{16}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^2\right\}\times\left\{\frac{1}{\sigma_{CO_2^{16}}}\cdot u^3_{CO_2^{16}}\right\}$$

$$(Q_0^\circ)_{H_2O^{16}}=\frac{1}{\sigma_{H_2O^{16}}h^9}\int\cdots\int e^{-\varepsilon_{H_2O^{16}}(x_{H_{(1)}},\cdots,p_{z_{O^{16}}})/kT}\,dx_{H_{(1)}}\cdots dp_{z_{O^{16}}}$$

$$=\left\{\left[\left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^2\left(\frac{2\pi m_{O^{16}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}\times\left\{\frac{1}{\sigma_{H_2O^{16}}}\cdot u^3_{H_2O^{16}}\right\}$$

$$(Q_0^\circ)_{CO_2^{18}}=\frac{1}{\sigma_{CO_2^{18}}h^9}\int\cdots\int e^{-\varepsilon_{CO_2^{18}}(x_C,\cdots,p_{z_{O^{18}_{(2)}}})/kT}\,dx_C\cdots dp_{z_{O^{18}_{(2)}}}$$

$$=\left\{\left(\frac{2\pi m_C kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\left(\frac{2\pi m_{O^{18}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^2\right\}\times\left\{\frac{1}{\sigma_{CO_2^{18}}}\cdot u^3_{CO_2^{18}}\right\}$$

式中的 $u^3$ 可由分子的位能函数 $\mathscr{V}$ 给出如下：

$$u^3_{H_2O^{18}}=\int_{(V=RT)}\cdots\int e^{-\mathscr{V}_{H_2O^{18}}(x_{H_{(1)}},\cdots,z_{O^{18}})/kT}\,dx_{H_{(1)}}\cdots dz_{O^{18}}$$

$$u^3_{CO_2^{16}}=\int_{(V=RT)}\cdots\int e^{-\mathscr{V}_{CO_2^{16}}(x_C,\cdots,z_{O^{16}_{(2)}})/kT}\,dx_C\cdots dz_{O^{16}_{(2)}}$$

$$u^3_{H_2O^{16}}=\int_{(V=RT)}\cdots\int e^{-\mathscr{V}_{H_2O^{16}}(x_{H_{(1)}},\cdots,z_{O^{16}})/kT}\,dx_{H_{(1)}}\cdots dz_{O^{16}}$$

$$u^3_{CO_2^{18}} = \int_{(V=RT)}\cdots\int e^{-\mathscr{V}_{CO_2^{18}}(x_C,\cdots,z_{O^{18}_{(2)}})/kT}\,dx_C\cdots dz_{O^{18}_{(2)}}$$

这些定积分都具有体积立方的量纲，故用记号 $u^3$ 来代表它们. 根据配分函数 $Q_0$ 的定义的要求以及经典场合下没有零点能效应等考虑，这些重积分中位能函数的零点应该放在它们自己的最低点上. 而在确定积分的上、下限时又要考虑到这样的情况：标准配分函数代表的分子当活动在体积为 $V=RT$ 的容器中.

根据上面在相空间中表达配分函数的结果，我们可以为上述同位素交换反应给出经典场合下的平衡常数公式如下：

$$K_P = \frac{\sigma^2_{H_2O^{18}}\sigma_{CO_2^{16}}}{\sigma^2_{H_2O^{16}}\sigma_{CO_2^{18}}} \cdot \frac{(u^3_{H_2O^{16}})^2(u^3_{CO_2^{18}})}{(u^3_{H_2O^{18}})^2(u^3_{CO_2^{16}})} e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

$$= \frac{1}{R_\sigma} \cdot \frac{(u^3_{H_2O^{16}})^2(u^3_{CO_2^{18}})}{(u^3_{H_2O^{18}})^2(u^3_{CO_2^{16}})} e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

在图 17-1 中所示意的原理的启示下，我们不难为同位素置换分子对 $H_2O^{16}$—$H_2O^{18}$ 和 $CO^{16}$—$CO_2^{18}$ 引出

$$u^3_{H_2O^{16}} = u^3_{H_2O^{18}}$$

和

$$u^3_{CO_2^{16}} = u^3_{CO_2^{18}}$$

而从图 17-2 中可见，若在经典场合下考虑上述同位素交换反应时，我们不难给出

$$\Delta\varepsilon_1 = 0$$

这样，我们最后得出，上述反应在经典场合下的平衡函数为

$$K_P = \frac{1}{R_\sigma} = 1$$

而这个交换反应的实际平衡常数值要是偏离上述经典极限值的话，这种偏离只能起源于量子效应.

我们也可按照同样的原理和方法为其他同位素交换反应得出，如果没有量子效应或在经典场合下时，交换反应的平衡常数 $K_P=\frac{1}{R_\sigma}$. 例如，交换反应



$$CO_2^{16} + CO_2^{18} \rightleftharpoons 2CO^{16}O^{18}$$

的平衡常数的经典值为

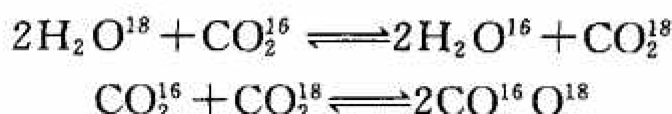
$$K_P = \frac{1}{R_\sigma} = \frac{\sigma_{CO_2^{16}}\sigma_{CO_2^{18}}}{\sigma^2_{CO^{16}O^{18}}} = \frac{2\times 2}{1^2} = 4$$

## 17-3　同位素交换的分离因子和量子效应

现在我们先要交待什么是同位素交换的分离因子. 两种同位素，例如 $O^{16}$ 和 $O^{18}$ 在两种分子，例如 $H_2O$ 和 $CO_2$ 之间交换的分离因子可以定义为

$$\alpha=\frac{\left(\dfrac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2}}{\left(\dfrac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O}}=\frac{\dfrac{2P_{CO_2^{18}}+P_{CO^{16}O^{18}}}{2P_{CO_2^{16}}+P_{CO^{16}O^{18}}}}{\dfrac{P_{H_2O^{18}}}{P_{H_2O^{16}}}}$$

这个定义式的含义当可不难自明. 这里的同位素交换涉及或通过下列两个同位素交换反应：



$$2H_2O^{18}+CO_2^{16}\rightleftharpoons 2H_2O^{16}+CO_2^{18}$$
$$CO_2^{16}+CO_2^{18}\rightleftharpoons 2CO^{16}O^{18}$$

它们的平衡常数定义式分别为

$$K_1=\frac{P^2_{H_2O^{16}}P_{CO_2^{18}}}{P^2_{H_2O^{18}}P_{CO_2^{16}}}$$

$$K_2=\frac{P^2_{CO^{16}O^{18}}}{P_{CO_2^{16}}P_{CO_2^{18}}}$$

这样，上面的分离因子公式可演化如下：

$$\alpha=\frac{\dfrac{2P_{CO_2^{18}}+P_{CO^{16}O^{18}}}{2P_{CO_2^{16}}+P_{CO^{16}O^{18}}}}{\dfrac{P_{H_2O^{18}}}{P_{H_2O^{16}}}}$$

$$=\frac{P_{H_2O^{16}}}{P_{H_2O^{18}}}\cdot\frac{2P_{CO_2^{18}}+\sqrt{K_2P_{CO_2^{16}}P_{CO_2^{18}}}}{2P_{CO_2^{16}}+\sqrt{K_2P_{CO_2^{16}}P_{CO_2^{18}}}}$$

$$=\frac{P_{H_2O^{16}}\sqrt{P_{CO_2^{18}}}}{P_{H_2O^{18}}\sqrt{P_{CO_2^{16}}}}\cdot\frac{[\sqrt{K_2}\sqrt{P_{CO_2^{16}}}+2\sqrt{P_{CO_2^{18}}}]}{[2\sqrt{P_{CO_2^{16}}}+\sqrt{K_2}\sqrt{P_{CO_2^{18}}}]}$$

$$=\sqrt{K_1}\cdot\frac{[\sqrt{K_2}\sqrt{P_{CO_2^{16}}}+2\sqrt{P_{CO_2^{18}}}]}{[2\sqrt{P_{CO_2^{16}}}+\sqrt{K_2}\sqrt{P_{CO_2^{18}}}]}$$

如果量子效应不起作用时，上面两个交换反应的平衡常数值各为 $K_1=1$ 和 $K_2=4$. 这样，我们最后可以得出，同位素 $O^{16}$ 和 $O^{18}$ 在分子 $H_2O$ 和 $CO_2$ 之间交换的分离因子为

$$\alpha=\frac{\left(\dfrac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2}}{\left(\dfrac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O}}=1$$

这等于说，如果量子效应不起作用时，交换反应就不能起到富集同位素的作用. 这个结论也适用于其他同位素交换问题. 例如，同位素 $O^{16}$ 和 $O^{18}$ 也可以通过交换反应



$$O_2^{16}+2H_2O^{18}\rightleftharpoons O_2^{18}+2H_2O^{16}$$



$$O_2^{16}+O_2^{18}\rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$$

在分子 $O_2$ 和 $H_2O$ 之间交换，这个交换的分离因子为

$$\alpha=\frac{\left(\dfrac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O}}{\left(\dfrac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{O_2}}=\frac{\dfrac{P_{H_2O^{18}}}{P_{H_2O^{16}}}}{\dfrac{2P_{O_2^{18}}+P_{O^{16}O^{18}}}{2P_{O_2^{16}}+P_{O^{16}O^{18}}}}$$

如果量子效应不起作用时，我们也可不难得出这个交换的分离因子 $\alpha=1$.

综上所述，我们可以得出，同位素交换反应富集同位素的作用不能不起源于分子运动中的量子效应. 上面的分析已对这个结论提供了充分的反证.

## 17-4 计算同位素交换反应平衡常数的典型方法和实例

现在我们要交待一下计算同位素交换反应平衡常数的方法，并将继续围绕前面已经着重考虑过的交换反应



$$CO_2^{16}+2H_2O^{18}\rightleftharpoons CO_2^{18}+2H_2O^{16}$$

来交待一个比较典型的计算方法. 同位素交换反应一般都可纳入这样的形式：



$$aA_1+bB_2\rightleftharpoons aA_2+bB_1$$

$(A_1-A_2)$和$(B_1-B_2)$各为一个同位素置换分子对，而 $A_2$ 和 $B_2$ 各设为较重的同位素置换分子. 这样，交换反应的平衡常数可以表达为

$$K_P=\frac{P_{A_2}^a P_{B_1}^b}{P_{A_1}^a P_{B_2}^b}=\left[\frac{(Q^\circ)_{A_2}}{(Q^\circ)_{A_1}}\right]^a\left[\frac{(Q^\circ)_{B_2}}{(Q^\circ)_{B_1}}\right]^{-b}$$

式中$\dfrac{(Q^\circ)_{A_2}}{(Q^\circ)_{A_1}}$和$\dfrac{(Q^\circ)_{B_2}}{(Q^\circ)_{B_1}}$各称为置换分子对$(A_1-A_2)$和$(B_1-B_2)$的配分函数比. 而在上面表达平衡常数的示式中，我们给出配分函数时必须把能量标度的零点放在分子位能函数的最低点上. 明确和体会这一点，十分重要. 这样，我们已经把计算交换反应平衡常数的工作归结为计算同位素置换分子对配分函数比的工作了.

对一个同位素置换分子对(1－2)来说，配分函数比可以表达为

$$\begin{aligned}\frac{(Q^\circ)_2}{(Q^\circ)_1}&=\frac{(Q^\circ_{Tr})_2(Q_R)_2(Q_V)_2}{(Q^\circ_{Tr})_1(Q_R)_1(Q_V)_1}\\&=\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\left[\frac{(I_AI_BI_C)_2}{(I_AI_BI_C)_1}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}\prod_i\left[\frac{\dfrac{e^{-h(\nu_i)_2/2kT}}{1-e^{-h(\nu_i)_2/2kT}}}{\dfrac{e^{-h(\nu_i)_1/2kT}}{1-e^{-h(\nu_i)_1/2kT}}}\right]\\&=\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\left[\frac{(I_AI_BI_C)_2}{(I_AI_BI_C)_1}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{3}{2}}\prod_i\left[\frac{(1-e^{-h(\nu_i)_1/kT})e^{-h(\nu_i)_2/2kT}}{(1-e^{-h(\nu_i)_2/kT})e^{-h(\nu_i)_1/2kT}}\right]\end{aligned}$$

式中 $\nu_i$ 代表分子的各个简正振动方式的基本频率. 现在我们要利用一些简单的推理，对上式有所简化.

现设在同位素置换分子对(1－2)中被置换的原子数为 $n$,而分子 1 和 2 中被置换的同位素原子的质量各为 $m_1^*$ 和 $m_2^*$. 例如在分子对($CO_2^{16}-CO_2^{18}$)中,$n=2$,而 $m_1^*=m_{O^{16}}$ 和 $m_2^*=m_{O^{18}}$. 这样,我们不难论证,上述配分函数比在相空间中当给出经典极限结果如下:

$$\frac{(Q^\circ)_2}{(Q^\circ)_1}\to\left[\frac{(Q^\circ)_2}{(Q^\circ)_1}\right]_{经典}=\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{\frac{3}{2}n}$$

而在前面的配分函数比示式中,平动和转动都已达到它们的经典极限了,而振动仍在量子场合中. 这样,我们只要在那个示式中把振动因子换成振动的经典极限因子,即

$$\prod_i\left[\frac{(1-e^{-h(\nu_i)_1/kT})e^{-h(\nu_i)_2/2kT}}{(1-e^{-h(\nu_i)_2/kT})e^{-h(\nu_i)_1/2kT}}\right]\to\prod_i\left[\frac{\left(\dfrac{kT}{h(\nu_i)_2}\right)}{\left(\dfrac{kT}{h(\nu_i)_1}\right)}\right]=\prod_i\left(\frac{h(\nu_i)_1}{h(\nu_i)_2}\right)$$

前面配分函数比的示式就会演变成经典示式,即

$$\left\{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\left[\frac{(I_AI_BI_C)_2}{(I_AI_BI_C)_1}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}\prod_i\left[\frac{h(\nu_i)_1}{h(\nu_i)_2}\right]$$

$$=\left[\frac{(Q^\circ)_2}{(Q^\circ)_1}\right]_{经典}=\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{\frac{3}{2}n}$$

根据这样的推理,最后我们可以得出泰勒-雷特历许(Teller-Redlich)规则的关系式

$$\left[\frac{(I_AI_BI_C)_2}{(I_AI_BI_C)_1}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{3}{2}}=\left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{\frac{3}{2}n}\prod_i\left[\frac{h(\nu_i)_2}{h(\nu_i)_1}\right]$$

并得出配分函数比的简化示式

$$\frac{(Q^\circ)_2}{(Q^\circ)_1}=\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{\frac{3}{2}n}\prod_i\left[\frac{h(\nu_i)_2(1-e^{-h(\nu_i)_1/kT})e^{-h(\nu_i)_2/2kT}}{h(\nu_i)_1(1-e^{-h(\nu_i)_2/kT})e^{-h(\nu_i)_1/2kT}}\right]$$

在这个简化后的示式中,分子 1 和 2 的转动惯量组元乘积($I_AI_BI_C$)的因子已经消去.

根据上面得出的配分函数比的简化示式,我们可以定义一个新的函数比如下:

$$\frac{f_2}{f_1}=\frac{(Q^\circ)_2}{(Q^\circ)_1}\cdot\left(\frac{m_1^*}{m_2^*}\right)^{\frac{3}{2}n}$$

$$=\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\prod_i\left[\frac{h(\nu_i)_2(1-e^{-h(\nu_i)_1/kT})e^{-h(\nu_i)_2/2kT}}{h(\nu_i)_1(1-e^{-h(\nu_i)_2/kT})e^{-h(\nu_i)_1/2kT}}\right]$$

这样,我们可以为交换反应



$$aA_1+bB_2\rightleftharpoons aA_2+bB_1$$

的平衡常数给出下列示式:

$$K_P = \left[\frac{(Q^\circ)_{A_2}}{(Q^\circ)_{A_1}}\right]^a \left[\frac{(Q^\circ)_{B_2}}{(Q^\circ)_{B_1}}\right]^{-b}$$

$$= \left[\left(\frac{f_{A_2}}{f_{A_1}}\right)\left(\frac{m^*_{A_2}}{m^*_{A_1}}\right)^{\frac{3}{2}n_A}\right]^a \left[\left(\frac{f_{B_2}}{f_{B_1}}\right)\left(\frac{m^*_{B_2}}{m^*_{B_1}}\right)^{\frac{3}{2}n_B}\right]^{-b}$$

$$= \left(\frac{f_{A_2}}{f_{A_1}}\right)^a \left(\frac{f_{B_2}}{f_{B_1}}\right)^{-b} \left[\left(\frac{m^*_{A_2}}{m^*_{A_1}}\right)^{an_A} \left(\frac{m^*_{B_2}}{m^*_{B_1}}\right)^{-bn_B}\right]^{\frac{3}{2}}$$

在这个示式中，我们不难觉察，各种同位素原子的数目既须守恒，就可给出

$$\frac{m^*_{A_2}}{m^*_{A_1}} = \frac{m^*_{B_2}}{m^*_{B_1}}$$

和

$$an_A = bn_B$$

这样，我们最后可以得出，平衡常数的示式为

$$K_P = \left(\frac{f_{A_2}}{f_{A_1}}\right)^a \left(\frac{f_{B_2}}{f_{B_1}}\right)^{-b}$$

而函数比$\left(\frac{f_{A_2}}{f_{A_1}}\right)$和$\left(\frac{f_{B_2}}{f_{B_1}}\right)$各为

$$\frac{f_{A_2}}{f_{A_1}} = \left(\frac{\sigma_{A_1}}{\sigma_{A_2}}\right)\prod_i \left[\frac{(u_i)_{A_2}(1-e^{-(u_i)_{A_1}})e^{-\frac{1}{2}(u_i)_{A_2}}}{(u_i)_{A_1}(1-e^{-(u_i)_{A_2}})e^{-\frac{1}{2}(u_i)_{A_1}}}\right]$$

$$\frac{f_{B_2}}{f_{B_1}} = \left(\frac{\sigma_{B_1}}{\sigma_{B_2}}\right)\prod_i \left[\frac{(u_i)_{B_2}(1-e^{-(u_i)_{B_1}})e^{-\frac{1}{2}(u_i)_{B_2}}}{(u_i)_{B_1}(1-e^{-(u_i)_{B_2}})e^{-\frac{1}{2}(u_i)_{B_1}}}\right]$$

式中 $u_i = \frac{h\nu_i}{kT}$.

现在要通过一个适当的近似，进一步对同位素置换分子对(1－2)的函数比$\left(\frac{f_2}{f_1}\right)$的示式

$$\frac{f_2}{f_1} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\prod_i \left[\frac{(u_i)_{\frac{1}{2}}(1-e^{-(u_i)_1})e^{-\frac{1}{2}(u_i)_2}}{(u_i)_1(1-e^{-(u_i)_2})e^{-\frac{1}{2}(u_i)_1}}\right]$$

有所简化. 现令 $\Delta u_i = (u_i)_1 - (u_i)_2 > 0$，上面的示式当演化为

$$\frac{f_2}{f_1} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)\prod_i \left[\left(\frac{(u_i)_2}{(u_i)_2 + \Delta u_i}\right)\left(\frac{1-e^{-((u_i)_2+\Delta u_i)}}{1-e^{-(u_i)_2}}\right)(e^{\frac{1}{2}\Delta u_i})\right]$$

如果不考虑像($H_2－D_2$)这样的同位素置换分子对时，我们可以在一般场合下采纳下列近似关系：

$$\Delta u_i \ll 1$$

$$\frac{\Delta u_i}{(u_i)_2} \ll 1$$

通过这样的近似，上面函数比示式中的各个因子可以展开和进一步简化如下：

$$\frac{(u_i)_2}{(u_i)_2 + \Delta u_i} = 1 - \frac{\Delta u_i}{(u_i)_2}$$

$$\frac{1 - e^{-[(u_i)_2 + \Delta u_i]}}{1 - e^{-(u_i)_2}} = 1 + \frac{1 - e^{-\Delta u_i}}{e^{(u_i)_2} - 1} \doteq 1 + \frac{\Delta u_i}{e^{(u_i)_2} - 1}$$

$$e^{\frac{1}{2}\Delta u_i} \doteq 1 + \frac{1}{2}\Delta u_i$$

这样，我们可以进一步得出，上述函数比的简化示式为

$$\frac{f_2}{f_1} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) \prod_i \left[\left(1 - \frac{\Delta u_i}{(u_i)_2}\right)\left(1 + \frac{\Delta u_i}{e^{(u_i)_2} - 1}\right)\left(1 + \frac{1}{2}\Delta u_i\right)\right]$$

$$\doteq \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) \prod_i \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{(u_i)_2} + \frac{1}{e^{(u_i)_2} - 1}\right)\Delta u_i\right]$$

而函数比的对数的近似式当为

$$\ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) = \ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) + \sum_i \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{(u_i)_2} + \frac{1}{e^{(u_i)_2} - 1}\right)\Delta u_i$$

这个公式系由比盖尔爱森(Bigeleisen)和梅逸(Mayer)[①]引出．在这个公式中，函数

$$G = \frac{1}{2} - \frac{1}{(u_i)_2} + \frac{1}{e^{(u_i)_2} - 1}$$

称为比盖尔爱森和梅逸的 $G$ 函数．文献中已在 $(u_i)_2 = 0 \to 25.0$ 的范围内给出了 $G$ 函数的数值表.

根据以上的结果，我们在求算交换反应



$$CO_2^{16} + 2H_2O^{18} \rightleftharpoons CO_2^{18} + 2H_2O^{16}$$

的平衡常数时，只需要根据分子简正振动方式的基本频率数据求算分子对($CO_2^{16} - CO_2^{18}$)和($H_2O^{16} - H_2O^{18}$)的函数比$\left(\frac{f_2}{f_1}\right)$．莢雷(Urey)[②]还在计算中修正了分子振动的非谐性，最后给出 273.2°K 下的函数比值如下：

$$\frac{f_{CO_2^{18}}}{f_{CO_2^{16}}} = 1.2839$$

$$\frac{f_{H_2O^{18}}}{f_{H_2O^{16}}} = 1.0741$$

这样，我们可以得出，上述交换反应在 273.2°K 下的平衡常数为

① Bigeleisen and Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261(1947).

② Urey, *J. Chem. Soc.*, 562(1947).

$$K_P=\left(\frac{f_{CO_2^{18}}}{f_{CO_2^{16}}}\right)\left(\frac{f_{H_2O^{18}}}{f_{H_2O^{16}}}\right)^{-2}$$

$$=(1.2839)(1.0741)^{-2}=1.113$$

由此可见，这个交换反应在 273.2°K下的平衡常数值偏离它的经典极限可达 11%. 按照同一方法，我们也可为交换反应



$$CO_2^{16}+CO_2^{18}\rightleftharpoons CO^{16}O^{18}+CO^{16}O^{18}$$

求算平衡常数值. 黄雷和格拉夫(Greiff)给出，这个反应在 273.2°K下的平衡常数值为 $3.999_0$，而麦克里亚(McCrea)[①]给出的比较精确的数值为 $3.982_8$. 这两个数值都说明，这个交换反应在 273.2°K的平衡常数值偏离它的经典极限不到 0.5%.

根据上面的平衡常数值，我们可以求算 273.2°K下同位素 $O^{16}$ 和 $O^{18}$ 在分子 $CO_2$ 和 $H_2O$ 之间交换的分离因子如下：

$$\alpha=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O}}\doteq\sqrt{1.113}=1.055$$

而在 273.2°K下，$H_2O^{18}$(液)和 $H_2O^{16}$(液)的饱和蒸气压的比值为 0.9891. 这样，我们不难通过喇乌耳定律得出分离因子

$$\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2(气)}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(液)}}=0.9891\times1.055=1.044$$

而实验结果印证，在与水达成平衡后的 $CO_2$ 气中，同位素 $O^{18}$ 确已按上述分离因子给出的比例比水中有所富集. 根据这个分离因子值，我们也不难预测，在达成同位素交换平衡的水和 $CO_2$ 气中，氧元素的实际原子量亦已产生了一个约为 0.0002 的差值.

我们都知道，原子量本来以 O=16 为标准. 自从发现氧的同位素 $O^{18}$ 和 $O^{17}$[②]以来，原子量的标准就分化为 $O^{16}=16$ 和天然丰度的氧=16 的物理标度和化学标度. 但鉴于同位素 $O^{16}$ 和 $O^{18}$ 的交换可使天然氧的同位素组成发生变异，化学标度的标准实际上并无严格的科学性. 从 1961 年起，经过一系列分析和考虑，国际原子量采用了 $C^{12}=12$ 的新标准[③].

---

① Urey and Greiff, *J A. C. S.*, **57**, 321(1935); McCrea, *J. Chem. Phys.*, **19**, 48(1951).

② Giauque and Johnston, *J. A. C. S.*, **51**, 1436, 3528(1929).

③ Wichers, *J. A. C. S.*, **80**, 4121(1958); Mattauch, *J. A. C. S.*, **80**, 4125(1958); Кравцов, *Усп, Фи3. Наук*, **78**(1), 65(1962).

# §18 热力学函数$\left[\dfrac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right]$的计算和应用

在这里，我们首先要交待从分子的配分函数求算热力学函数$\left(\dfrac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$以及从这样的热力学函数求算化学反应的平衡常数的原理. 然后，我们将以水煤气反应为实例，说明在比较复杂的气体反应场合中求算平衡常数的方法.

## 18-1 热力学函数$\left(\dfrac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$的计算

现设有一克分子在标准状态下的气体，组成它的分子的标准配分函数为 $Q_0^\circ$.

在给出分子的标准配分函数 $Q_0^\circ$时，能量标度的零点取在分子基态能级上. 又设这个气体在温度 $T$°K下的标准自由焓函数为 $G_T^\circ$，而在给出这个函数时，将气体分子基态的能值取为 $\varepsilon_1$，而气体在 0°K下的假想能值取为 $E_0^\circ$. 现在我们要来探讨气体的标准自由焓函数 $G_T^\circ$与分子的配分函数 $Q_0^\circ$之间的关系.

根据第五章的 §15 中交待的等温公式，这个气体的标准自由能函数为

$$F_T^\circ = -kT\ln\Phi$$

$$= -kT\ln\frac{(Q_0^\circ e^{-\varepsilon_1/kT})^{N_\circ}}{N_\circ!}$$

$$= -RT\ln\frac{Q_0^\circ}{N_\circ} + N_\circ\varepsilon_1 - RT$$

这样，它的标准自由焓函数当为

$$G_T^\circ = -RT\ln\frac{Q_0^\circ}{N_\circ} + N_\circ\varepsilon_1$$

而式中右方最后一项实际上就是这个气体在 0°K的假想能值 $E_0^\circ$，即

$$E_0^\circ = N_\circ\varepsilon_1$$

最后，我们可以得出

$$\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T} = -R\ln\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}$$

而式中右方的$\left(T\ln\dfrac{Q_0^\circ}{N_\circ}\right)$在不同温度下的数值可以根据分子各种运动的能级数据进行求算. 求算双原子分子和多原子分子的配分函数 $Q_0^\circ$的公式和原理可见第四章 §9 和 §10. 在文献中，已为一系列简单而重要的分子，例如 $O_2$，$H_2$，$H_2O$，$CO$，$CO_2$ 和 $CH_4$ 等[①]计算了函数$\left(\dfrac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$等在不同温度下的数值，并编造成表格，以

① Wagman, Kilpatrick, Taylor, Pitzer and Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **34**, 143(1945).

便存储和采用.

这样的函数表可以帮助我们计算一系列重要气体反应的平衡常数.现设有一气体反应



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

根据化学热力学中的公式,我们可以为这个气体反应给出

$$-R\ln K_P = \frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \Delta\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right) + \frac{\Delta E_0^\circ}{T}$$

式中

$$\Delta\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right) = \left[c\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_C + d\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_D\right] - \left[a\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_A + b\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_B\right]$$

$$\begin{aligned}\Delta E_0^\circ &= [c(E_0^\circ)_C + d(E_0^\circ)_D] - [a(E_0^\circ)_A + b(E_0^\circ)_B] \\ &= N_\circ\{[c(\varepsilon_1)_C + d(\varepsilon_1^\circ)_D] - [a(\varepsilon_1^\circ)_A + b(\varepsilon_1^\circ)_B]\} \\ &= N_\circ \Delta\varepsilon_1\end{aligned}$$

看来,求算上述反应的平衡常数时,除须掌握分子 A,B,C 和 D 分子的 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$函数表外,还要设法取得反应的 $\Delta E_0^\circ$数据.下面将顺便交待一下取得各个反应的 $\Delta E_0^\circ$数据的途径.

在第五章的 § 15 中,我们曾根据图 15-2 所示意的原理给出公式

$$\Delta\varepsilon_1 = [aD_A + bD_B] - [cD_C + dD_D]$$

对双原子分子来说,离解能可以直接从分子光谱等中引出,并已积累了比较丰富的数据.因此,这个公式至少为双原子气体反应提供了求算 $\Delta E_0^\circ$的切实可行的途径.

前面我们曾给出

$$G_T^\circ - E_0^\circ = RT\ln\frac{Q_0^\circ}{N_\circ}$$

并对选取式中 $Q_0^\circ$和 $G_0^\circ$函数的能量标度零点亦已有所交待.现在按照给出 $G_T^\circ$函数时选取的那种能量标度零点,我们可为一克分子标准状态气体给出标准焓函数 $H_T^\circ$,则可不难论证

$$H_T^\circ = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_0^\circ}{\partial T}\right)_P + E_0^\circ$$

这样,我们可以根据分子的标准配分函数 $Q_0^\circ$算出气体的热力学函数($H_T^\circ - E_0^\circ$)如下:

$$H_T^\circ - E_0^\circ = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_0^\circ}{\partial T}\right)_P$$

这样,我们也可算出函数

$$\left(\frac{H_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right) = RT\left(\frac{\partial \ln Q_0^\circ}{\partial T}\right)_P$$

并将函数$\left(\frac{H_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$与$\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$的值在同一函数表中给出. 而我们可为任何一个反应给出

$$\Delta(H_T^\circ - E_0^\circ) = \Delta H_T^\circ - \Delta E_0^\circ$$

并进一步给出

$$\Delta E_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta(H_T^\circ - E_0^\circ)$$

式中 $\Delta(H_T^\circ - E_0^\circ)$可从反应物分子和生成物分子的$(H_T^\circ - E_0^\circ)$函数中得出，而$\Delta H_T^\circ$是这个反应在温度 $T$°K的标准焓变，应可从热化学数据中得出.

根据化学热力学中的基尔霍夫(Kirchhoff)公式

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_P dT,$$

我们可以给出

$$\Delta E_0^\circ = \Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \int_0^T \Delta C_P dT$$

式中 $\Delta H_T^\circ$和$(\int_0^T \Delta C_P dT)$都可从热化学和量热学数据中引出.

我们也可以先测定反应在某一温度下的平衡常数，并从$\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$函数表中得出反应在这个温度下的 $\Delta\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$，然后根据下式得出 $E_0^\circ$：

$$\Delta E_0^\circ = -RT\ln K_P - T\Delta\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$$

所得的 $\Delta E_0^\circ$可以用来求算反应在其他温度下的平衡常数.

## 18-2 从函数$\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$求算平衡常数的实例

这里我们要以水煤气反应



$$CO + H_2O(气) \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

为实例. 与这个反应有关的四种分子的标准配分函数 $Q_0^\circ$都已掌握，并已给出了它们的热力学函数$\left(\frac{H_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$和$\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$在各种温度下的数值.

现在先来交待一下如何取得水煤气反应的 $\Delta E_0^\circ$数据. 我们不难从文献中找到下列热化学数据：



$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2, \qquad \Delta H_{298.2}^\circ = -67,623 \text{ 卡}$$



$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O(液), \quad \Delta H^\circ_{298.2}=-68,313\ 卡$$



$$H_2O(液)=H_2O(气), \quad \Delta H_{298.2}=+10,500\ 卡$$

从这些数据中，我们可以得出水煤气反应在 298.2°K的标准焓变如下：



$$CO+H_2O(气)=CO_2+H_2$$

$$\Delta H^\circ_{298.2}=-9,810\ 卡$$

然后根据公式

$$\Delta E^\circ_0=\Delta H^\circ_{298.2}-\Delta(H^\circ_{298.2}-E^\circ_0)$$
$$=\Delta H^\circ_{298.2}-298.2\times\Delta\left(\frac{H^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)_{298.2}$$

我们可以得出 $\Delta E^\circ_0$的值. 从函数表中，可以查得这四种气体在 298.2°K 下的 $\left(\frac{H^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)$函数值，并得出

$$\Delta\left(\frac{H^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)_{298.2}=-0.5914\ 卡\cdot度^{-1}$$

最后，我们终于得出

$$\Delta E^\circ_0=-9,810-298.2\times(-0.5914)=-9,642\ 卡$$

水煤气反应平衡常数的对数为

$$\log K_P=\frac{1}{2.303R}\left[-\Delta\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)-\frac{\Delta E^\circ_0}{T}\right]$$

式中 $\Delta E^\circ_0$的数值已经掌握，而在各个温度下的 $\Delta\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)$值可从函数表中查出这四种气体的$\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)$函数值后按下式得出：

$$\Delta\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)=\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)_{CO_2}+\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)_{H_2}$$
$$-\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)_{CO}-\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)_{H_2O}$$

例如在 700°K下，查表后得出

$$\Delta\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)=(-50.636)+(-30.265)-(-46.308)-(-44.026)$$
$$=9.433\ 卡\cdot度^{-1}$$

则在此温度下，反应的平衡常数的对数当为

$$\log K_P=\frac{1}{2.303R}\left[-\Delta\left(\frac{G^\circ_T-E^\circ_0}{T}\right)-\frac{\Delta E^\circ_0}{T}\right]$$
$$=\frac{1}{2.303\times1.987}\times[-9.433+13.774]$$

$$= 0.949$$

这样，我们最后可以得出水煤气反应在 700°K的平衡常数值为

$$K_P=\frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}}=8.89$$

按照这个方法，我们可以得出各个温度下的 $\log K_P$ 值. 这样的计算结果一般要比实验结果来得精确和可靠.

本章交待了计算化学反应平衡常数的统计力学方法. 我们真正做到了从分子的结构数据直接得出化学反应在各个温度下的平衡常数. 在复杂的多原子分子的场合下，往往由于振动频率等数据残缺不齐，这个方法的应用将受到限制. 而在液体等凝聚态中，化学物质的结构和运动形式以及把有关的资料概括为配分函数和热力学函数的统计方法都尚待研究和发展，因而这样的方法目前还较难施展.

## 习　题

Ⅵ-1　设在一个抽成真空的容器中放入少量金属钠，并将容器的温度升高到 1000°K，则其中当出现一个按反应 $Na_2 \rightleftharpoons 2Na$ 达成平衡的气相. $Na_2$ 分子的基本振动频率为 159.2 厘米$^{-1}$，原子间距离为 3.082Å，而离解能为 17.8 千卡 · 克分子$^{-1}$. 请求算上述双原子反应在 1000°K下的平衡常数($K_P$).

Ⅵ-2　在一定温度下，金属铯与一定压力的铯蒸气达成平衡. 铯蒸气为一单原子气体，它又可进一步按电离反应式 $Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e$ 达成平衡，式中 e 代表气相中的电子. 根据这个反应式，平衡常数 $K_{N^*}$ 为

$$K_{N^*}=\frac{N^*_{Cs}+N^*_e}{N^*_{Cs}}\text{厘米}^{-3}$$

式中 $N^*_{Cs}$，$N^*_{Cs^+}$ 和 $N^*_e$ 各为当铯蒸气在达成电离平衡后每立方厘米中所含有的 Cs 原子，$Cs^+$ 离子和电子的数目. 绝的电离势 $I_{Cs}$ 为 3.88 电子伏特或 89.2 千卡 · 克分子$^{-1}$.

(1)请根据统计理论推引公式

$$K_{N^*}=\frac{Q^*_{Cs}+Q^*_e}{Q^*_{Cs}}e^{-I_{Cs}/kT}$$

式中 $Q^*$ 为平动于体积为 1 立方厘米的容器中的离域子的配分函数.

(2)请推引萨哈(Saha)方程

$$\log K_{N^*}=15.385+\frac{3}{2}\log T-\frac{19,413}{T}$$

(3)请按萨哈方程求算 1,177°K的平衡常数值，并请将所得结果与实验值 $K_{N^*}=2.21\times 10^{-3}$厘米$^{-3}$核对.

(4)在 634°K下，金属铯液体的饱和蒸气压为 0.01 大气压，请求算蒸气中离子 $Cs^+$ 和电子的平衡浓度.

Ⅵ-3　请为双原子气体反应 $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ 推引求算平衡常数的公式. 下面给出双原子分子 HI，$H_2$ 和 $I_2$ 的数据：

| 分　子 | $I\times10^{40}$(克·厘米$^2$) | $\nu\times10^{-12}$(秒$^{-1}$) | $D$(千卡·克分子$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| HI | 4.284 | 69.24 | 70.5 |
| $H_2$ | 0.4544 | 132.4 | 103.24 |
| $I_2$ | 741.6 | 6.424 | 35.55 |

请求算这个反应在 273.2,1000 和 1500°K下的平衡常数($K_P$).

Ⅵ-4* 请给出气体反应 $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$ 的平衡常数 $K_{N^*}$ 的示式,并请计算反应在 300°K 下的 $K_{N^*}$ 值.双原子分子的离解能为 124.3 千卡·克分子$^{-1}$,原子间距离为 2.37Å,而基本频率 $\nu\simeq10^{13}$秒$^{-1}$.请将 $K_{N^*}$ 值折算成 $K_C$ 值,浓度 $c$ 在这里系以每升中的克分子或克离子数计算,并请检验所得结果是否为 $K_C\simeq10^{-2}e^{-210}\simeq10^{-89}$.现在考虑,这个电离反应如在介电常数 $\varepsilon\simeq80$ 的水中进行时,NaCl 分子的离解能可以设为 124.3/80 千卡·克分子$^{-1}$,则请验证,这个离解反应在 300°K的平衡常数 $K_C\simeq10^2e^{-2.6}\sim7$.这个结果是否能说明 NaCl 是强电解质? 请从离子的水合作用来阐明这个结果.

[参阅 Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics(1939),377 页.]

Ⅵ-5 请为原子复合反应 $A+B\rightleftharpoons AB$ 引出求算平衡常数($K_P$)的公式,并请验证下面的结果.

(1)当振动自由度并不开放时,平衡常数公式可简化为

$$K_P=\frac{hR_{AB}^2N_\circ}{82.05T}\sqrt{\frac{8\pi}{kT\mu_{AB}}}e^{-D_{AB}/kT}\text{大气压}^{-1}$$

(2)在分子 AB 执行经典振动的温度范围内,平衡常数公式可简化为

$$K_P=\frac{R_{AB}^2N_\circ}{82.05\nu_{AB}}\sqrt{\frac{8\pi k}{T\mu_{AB}}}e^{-D_{AB}/kT}\text{大气压}^{-1}$$

Ⅵ-6* 在反应 $A+BC\rightleftharpoons ABC$ 中,三原子分子 ABC 具有直线构型.直线分子 ABC 的四个简正振动方式中有一个是对称的方式,两个简并的弯曲方式和一个横向振动方式(见图 10-5),它们的振动频率设各为 $\nu_1,\nu_2,\nu_2'$ 和 $\nu_3$.现设横向振动方式的频率 $\nu_3$ 要比 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 小得多,从而这个振动方式在我们考虑的温度区间内就能充分开放.这样,请为上述反应引出平衡常数示式

$$K_{N^*}=\frac{1}{\nu_3}\left(\frac{h}{4\pi}\right)^2\left(\frac{2\pi}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\frac{m_A+m_B+m_C}{m_A(m_B+m_C)}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{I_{ABC}}{I_{BC}}\right)\left(\frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{ABC}}\right)$$

$$\times\frac{\sinh\left(\frac{h\nu_{AB}}{2kT}\right)}{\sinh\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)\sinh^2\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)}e^{-\Delta\epsilon_e/kT}$$

式中 $\Delta\epsilon_e$ 为生成物与反应物位能最低点之间的位能差额,即

$$\Delta\epsilon_e=\Delta(\epsilon_1-\epsilon)=\Delta\epsilon_1-\frac{1}{2}h(\nu_1+2\nu_2-\nu_{BC})$$

并请根据范霍夫方程 $\Delta E_T^\circ=KT^2\dfrac{\partial\ln K_P}{\partial T}$ 引出反应的标准能变

$$\Delta E_T^\circ=N_\circ\left\{\Delta\epsilon_e+\frac{1}{2}kT+\frac{1}{2}h\left[\nu_1\coth\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.+2\nu_2\coth\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)-\nu_{BC}\coth\left(\frac{h\nu_{BC}}{2kT}\right)\right]\right\}$$

Ⅵ-7 请为 1,2-二氯乙烯的顺-反异构化反应给出平衡常数的示式.请论证,在振动自由度并不

开放而其他热运动自由度充分开放的温度区间内，这个反应的平衡常数可以纳入下列形式：

$$K_P=\sqrt{\frac{(I_A I_B I_C)_{反}}{(I_A I_B I_C)_{顺}}}\mathrm{e}^{-[(\varepsilon_1)_{反}-(\varepsilon_1)_{顺}]/kT}$$

［参阅 Ⅳ-15 中的结果.］

Ⅵ-8 请阐述，在经典场合下，反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 的平衡常数可按下式求算：

$$K_P=\frac{(Q_E)_I^2}{(Q_E)_{I_2}}\cdot\frac{\left(\frac{v_I}{N_o}\right)^2}{\left(\frac{1}{\sigma_{I_2}}\cdot\frac{v_{I_2}^2}{N_o}\right)}\mathrm{e}^{-D_{I_2}/kT}$$

其中的 $v_I$ 和 $v_{I_2}^2$ 可由 I 原子和 $I_2$ 分子的位能函数 $\mathscr{V}_I$ 和 $\mathscr{V}_{I_2}$ 给出如下：

$$v_I=\iiint_{(V=RT)}\mathrm{e}^{-\mathscr{V}_I(x,y,z)/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=RT$$

$$v_{I_2}^2=\iiiiiint_{(V=RT)}\mathrm{e}^{-\mathscr{V}_{I_2}(x_{(1)},y_{(1)},z_{(1)},x_{(2)},y_{(2)},z_{(2)})/kT}\mathrm{d}x_{(1)}\mathrm{d}y_{(1)}\mathrm{d}z_{(1)}\mathrm{d}x_{(2)}\mathrm{d}y_{(2)}\mathrm{d}z_{(2)}$$

$$=RT\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\mathscr{V}_{I_{(2)}}(r_{12})/kT}r_{12}^2\sin\theta\mathrm{d}r_{12}\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

式中 $r_{12}$ 为 I 原子(2)与(1)之间的距离.

(1)请论证，位能函数 $\mathscr{V}_{I_{(2)}}(r_{12})$ 可以合理地假设为

$$R_0<r_{12}<R_0+\xi,\ \mathscr{V}_{I_{(2)}}(r_{12})=0$$

$$r_{12}<R_0\ 和\ r_{12}>R_0+\xi,\ \mathscr{V}_{I_{(2)}}(r_{12})=\infty$$

式中 $R_0$ 为 $I_2$ 分子中原子间的平衡距离，而 $\frac{1}{2}\xi$ 为单维经典简谐振子在温度 $T$°K 给出的位置坐标 $x$ 的均方根 $\sqrt{\overline{x^2}}$，即 $\xi=2\sqrt{\frac{kT}{f}}$.

(2)请引出下列结果.

$$v_{I_2}^2=RT\cdot 8\pi R_0^2\sqrt{\frac{kT}{f}}$$

$$K_P=\frac{2\sqrt{2}m_I^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{1}{2}}\nu_{I_2}}{I_{I_2}}\mathrm{e}^{-D_{I_2}/kT}\ 达因\cdot 厘米^{-2}$$

(3)请验证，在经典场合下，§16 中给出的平衡常数示式当演化为

$$K_P=\frac{4m_I^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{1}{2}}\nu_{I_2}}{\pi^{1/2}I_{I_2}}\mathrm{e}^{-D_{I_2}/kT}\ 达因\cdot 厘米^{-2}$$

而这个结果相当于 $\xi=\sqrt{2\pi kT/f}$.

［参阅 习题Ⅲ-26 中的结果.］

Ⅵ-9 在双原子分子的分解反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 和 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 等中，平衡常数示式可以纳入下列形式中：

$$K_P=Z\mathrm{e}^{-D/kT}$$

式中 $Z$ 称为指数前因子，而指数因子中的 $D$ 为双原子分子的离解能. 请论证下面的若干结果：

(1)在振动自由度并不开放而其他热运动自由度充分开放的温度区间内，上式中的指数前因子为

$$z \simeq \frac{8m^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{1/2}R_0^2 h} \sim 10^8 M^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}}$$

(2)在振动自由度充分开放的场合下，上式中的指数前因子为

$$z \simeq 8\sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \cdot \frac{\nu}{R_0^2} \sim 10^{10} M^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}$$

(3)在一个大气压下气体双原子分子 $I_2$ 和 $H_2$ 等分解的可几率要比它们拥有振动能 $\epsilon_V \geqslant \frac{1}{2}D$ 的可几率大得多.

Ⅵ-10　请考虑下面三个同位素交换反应以及它们的平衡常数 $K_1$, $K_2$ 和 $K_3$：



$$H_2 + D_2O \rightleftharpoons D_2 + H_2O$$



$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$$



$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$$

然后请论证，在经典场合下，同位素 H 和 D 在分子 $H_2$ 和 $H_2O$ 之间交换的分离因子为

$$\alpha = \frac{\left(\frac{D}{H}\right)_{H_2}}{\left(\frac{D}{H}\right)_{H_2O}} = 1$$

Ⅵ-11　请为同位素交换反应



$$O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$$

给出温度 $T$°K 下的平衡常数 $K_P$ 的示式. 在这里我们可以考虑这样的温度区间：平动和转动自由度已经充分开放，而振动自由度则并未开放.

Ⅵ-12　请考虑下面三个反应以及它们的平衡常数 $K_1$, $K_2$ 和 $K_3$：



$$Cl_2^{35} + H_2 \rightleftharpoons 2HCl^{35}$$



$$Cl_2^{37} + H_2 \rightleftharpoons 2HCl^{37}$$



$$Cl^{35}Cl^{37} + H_2 \rightleftharpoons HCl^{35} + HCl^{37}$$

然后请在经典场合下论证下面三个结果：

(1)平衡常数 $K_1$, $K_2$ 和 $K_3$ 的示式都可纳入下列形式中：

$$K = \frac{\sigma_{Cl_2} \cdot \sigma_{H_2}}{\sigma_{HCl}^2} \cdot \frac{(R_e)_{HCl}^2}{(R_e)_{Cl_2}(R_e)_{H_2}} \cdot \sqrt{\frac{f_{Cl_2} f_{H_2}}{f_{HCl}^2}} \cdot e^{\Delta D_e/kT}$$

(2)平衡常数 $K_2$, $K_2$ 和 $K_3$ 之间存在着下列简单关系：

$$K_1 = K_2 = 2K_3$$

(3)同位素 $Cl^{37}$ 和 $Cl^{35}$ 在分子 HCl 和 $Cl_2$ 之间交换的分离因子为

$$\alpha = \frac{\left(\frac{Cl^{37}}{Cl^{35}}\right)_{HCl}}{\left(\frac{Cl^{37}}{Cl^{35}}\right)_{Cl_2}} = 1$$

Ⅵ-13　在 273.2°K，$H_2O^{18}$(液)和 $H_2O^{16}$(液)的饱和蒸气压的比值为 0.9891，请根据喇乌耳定律验证分离比值

$$\alpha = \frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(气)}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(液)}} = 0.9891$$

现设同位素$O^{18}$的天然丰度为千分之二，则请通过计算论证，水的密度要比它的饱和蒸气凝结后的密度大 2 个 $r$.

Ⅵ-14 同位素交换反应



$$CO_2^{16}+2H_2O^{18}\rightleftharpoons CO_2^{18}+2H_2O^{16}$$



$$CO_2^{16}+CO_2^{18}\rightleftharpoons 2CO^{16}O^{18}$$

在 273.2°K下分别给出平衡常数值 $K_1=1.113$ 和 $K_2\doteq4$，则请验证在同一温度下的分离比值

$$\alpha_1=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2(气)}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(气)}}\doteq1.055$$

并请根据Ⅵ-15 中的结果进一步求算分离因子

$$\alpha_2=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2(气)}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(液)}}=1.044$$

最后请根据$O^{18}$的丰度(～0.2%)验证下面两个论断：

(1)在达成同位素交换平衡的水和 $CO_2$ 气中，氧元素的实际原子量当已产生一个约为 0.0002 的差值.

(2)将 $CO_2$ 气通入大量不含 HDO 和 $D_2O$ 和 $H_2O$ 液体中进行同位素交换反应，然后将达成平衡后的 $CO_2$ 与过量不含 HD 和 $D_2$ 和 $H_2$ 气在 Ni 催化剂的作用下完成下列反应：



$$CO_2+4H_2\rightleftharpoons CH_4+2H_2O$$

而这样所得的水要比与原来的 $CO_2$ 气达成平衡的水，密度当已增大了约 10 个 $r$.

Ⅵ-15* 同位素交换反应



$$O_2^{16}+2H_2O^{18}\rightleftharpoons O_2^{18}+2H_2O^{16}$$



$$O_2^{16}+O_2^{18}\rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$$

在 273.2°K下分别给出平衡常数值 $K_1=1.034$ 和 $K_2\doteq4$，则请验证在同一温度下的分离比值

$$\alpha_1=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{O_2(气)}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(气)}}=1.017$$

$$\alpha_2=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{O_2(气)}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O(液)}}=1.006$$

在大气中分离因子 $\alpha_1$ 的观测值为 1.03，而按同温层的温度(－50℃)推算的 $\alpha_1$ 值亦为 1.03. 这个结果意味着什么?

[参阅 Dole, *J. Chem. Phys.*, **4**, 272(1936).]

Ⅵ-16 原子量的物理标度以 $O^{16}=16$ 为标准，化学标度则以天然丰度的氧的原子量等于 16 为标准. 下面给出若干同位素的物理标度原子量和以百分数计的相对丰度：

| 元　素 | 同位素的原子量（物理标度） | 相对丰度(%) |
| --- | --- | --- |
| 氧 $O^{16}$ | 16.000000 | 99.76 |
| 氧 $O^{17}$ | 17.004534 | 0.04 |
| 氧 $O^{18}$ | 18.004855 | 0.20 |
| 碳 $C^{12}$ | 12.003803 | 98.89 |
| 碳 $C^{13}$ | 13.007478 | 1.11 |
| 氟 $F^{19}$ | 19.004448 | 100 |

(1)请论证,按照物理标度,天然丰度的氧的原子量当为

$$16.004412=16\times1.000275$$

而在物理标度中原子量 16 所代表的 $O^{16}$ 原子数当为化学标度中原子量 16 所代表的氧原子数的 1.000275 倍. 1940 年,国际原子量委员会采用 1.00275 为原子量的两个标度之间的换算因子.

(2)现设氧的同位素 $O^{18}$ 和 $O^{16}$ 在化合物 A 和 B 之间交换的分离因子为

$$\alpha=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_A}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_B}=0.975\longrightarrow1.025$$

则请论证,氧的同位素 $O^{18}$(以百分数计)的天然丰度将产生一个幅度为 ±0.005% 的变化,而按照物理标度,丰度如此起伏的氧的原子量可以产生一个幅度为 ±0.0001 的变化,从而在化学标度上,氧原子量 16 所代表的 O 原子数当可产生一个幅度为 $\pm3.6\times10^{18}$ 的变化,而换算因子 1.000275 当可相应地产生一个幅度为 ±0.000006 的变化. 这个情况是否对化学标度所采取的标准提出了问题.

(3)氟元素根本没有同位素丰度问题,它的唯一同位素是 $F^{19}$. 今若以 $F^{19}=19$ 作为元素原子量两种标度的统一标准,则请论证,$O^{16}$ 的原子量为 15.996252,原来化学标度中的氧原子量 16 当换算为 $16\times1.000042=16.000668$,其他化学标度原子量亦当乘以换算因子 1.000042 后得出. 这个换算因子对一般化学计量问题是否具有实际意义?

(4)质谱法是取得元素的同位素质量和组成数据的重要来源,而质谱法系以 $C^{12}$ 为测定同位素质量的副标准. 主要为了维护和提高质谱法和核反应能平衡法的精确度,1961 年国际原子量已经采取新标准 $C^{12}=12$,则请验证,在这个新标度中,$O^{16}$ 的原子量为 15.994931,原来化学标度中的氧原子量 16 当换算为 15.9994,而天然丰度的碳的原子量可以给成 12.01115,等等.

Ⅵ-17*　请就同位素置换分子对($O_2^{16}-O_2^{18}$)直接验证泰勒-雷特历许规则的关系式.

Ⅵ-18*　请为同位素置换分子对(1-2)引出泰勒-雷特历许规则的关系式,并进一步得出配分函数比 $\frac{(Q^{\circ})_2}{(Q^{\circ})_1}$ 的简化示式.

Ⅵ-19*　请推引函数比 $f_2/f_1$ 的比盖尔爱森和梅逸公式.

Ⅵ-20*　请阐述为同位素交换反应



$$CO_2^{16}+2H_2O^{18}\rightleftharpoons CO_2^{18}+2H_2O^{16}$$

计算平衡常数的原理、方法和步骤.

Ⅵ-21　设气体的分子量为 $M$，温度为 $T$°K 和压力为一个大气压，则请验证下列有关分子平动的公式：

$$\frac{Q^{\circ}_{\mathrm{Tr}}}{N_{\circ}}=0.02560M^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}$$

$$\frac{(G^{\circ}_{T}-E^{\circ}_{0})_{\mathrm{Tr}}}{T}=-\frac{3}{2}R\ln M-\frac{5}{2}R\ln T+7.2836\ \text{卡}\cdot\text{度}^{-1}$$

$$(E^{\circ}_{T}-E^{\circ}_{0})_{\mathrm{Tr}}=\frac{3}{2}RT$$

$$(H^{\circ}_{T}-E^{\circ}_{0})_{\mathrm{Tr}}=\frac{5}{2}RT$$

Ⅵ-22　现设气体分子的内部配分函数为 $(Q_0)_{\mathrm{I}}$，则请论证，在气体的标准热力学函数中与内部运动对应的部分为

$$(G_T-E_0)_{\mathrm{I}}=(F_T-E_0)_{\mathrm{I}}=-RT\ln(Q_0)_{\mathrm{I}}$$

$$(H_T-E_0)_{\mathrm{I}}=(E_T-E_0)_{\mathrm{I}}=RT^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\ln(Q_0)_{\mathrm{I}}$$

并请结合分子的转动和振动验证下列公式：

(1)直线分子的转动

$$Q_{\mathrm{R}}=2.4832\cdot10^{38}IT/\sigma$$

$$-\frac{(G_T-E_0)_{\mathrm{R}}}{T}=R\ln\frac{IT\times10^{39}}{\sigma}-2.7683\ \text{卡}\cdot\text{度}^{-1}$$

$$(H_T-E^{\circ}_0)_{\mathrm{R}}=(E_T-E^{\circ}_0)_{\mathrm{R}}=RT$$

(2)非直线分子的转动

$$Q_{\mathrm{R}}=6.9358\cdot10^{57}\cdot(I_{\mathrm{A}}I_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{C}})^{\frac{1}{2}}T^{\frac{3}{2}}$$

$$-\frac{(G_T-E_0)_{\mathrm{R}}}{T}=R\ln\frac{(I_{\mathrm{A}}I_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{C}})^{\frac{1}{2}}\cdot10^{57}T^{\frac{3}{2}}}{\sigma}+3.8487\ \text{卡}\cdot\text{度}^{-1}$$

$$(H_T-E_0)_{\mathrm{R}}=(E_T-E_0)_{\mathrm{R}}=\frac{3}{2}RT$$

(3)分子的简正振动

$$x=\frac{h\nu}{kT}=1.4388\omega_e(\text{厘米}^{-1})T^{-1}$$

$$(Q_0)_{\mathrm{V}}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-x}}$$

$$\frac{(G_T-E_0)_{\mathrm{V}}}{T}=R\ln(1-\mathrm{e}^{-x})$$

$$(H_T-E_0)_{\mathrm{V}}=(E_T-E_0)_{\mathrm{V}}=\left(\frac{x}{1-\mathrm{e}^{-x}}\right)RT$$

Ⅵ-23　请求算 $CO_2$ 气在 298.2，500，1000 和 1500°K的标准热力学函数 $\frac{G^{\circ}_T-E^{\circ}_0}{T}$ 和 $\frac{H^{\circ}_T-E^{\circ}_0}{T}$.

Ⅵ-24　下面给出气体 $CH_4$，$H_2O$，$CO$，$CO_2$ 和 $H_2$ 在 298.1，500，1000 和 1500°K的函数 $\frac{G^{\circ}_T-E^{\circ}_0}{T}$ 值. 这些函数都是根据有关分子的配分函数计算出来的.

| 温度(°K) | 函数$\frac{G_T^\circ-E_0^\circ}{T}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_4$ | $H_2O$ | CO | $CO_2$ | $H_2$ |
| 298.2 | −36.46 | −37.172 | −40.350 | −43.555 | −24.423 |
| 500 | −40.75 | −41.295 | −43.947 | −47.667 | −27.950 |
| 1000 | −47.65 | −47.108 | −48.860 | −54.109 | −32.738 |
| 1500 | −52.84 | −50.622 | −51.884 | −58.461 | −35.590 |

从热化学数据中，得出



$$CH_4+H_2O=CO+3H_2,\qquad \Delta H^\circ_{298.2}=49,271\ 卡$$



$$CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2,\qquad \Delta H^\circ_{298.2}=39,433\ 卡$$

气体 $CH_4$，$H_2O$，CO，$CO_2$ 和 $H_2$ 在 298.2°K下函数$\frac{H_T^\circ-E_0^\circ}{T}$的值亦可从有关分子的配分函数中计算出来，结果如下：

| $CH_4$ | $H_2O$ | CO | $CO_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 8.039 | 7.934 | 6.9514 | 7.5064 | 6.7877 卡·度$^{-1}$ |

请求算上述两个反应在 298.2，500，1000 和 1500°K的平衡常数.

Ⅵ-25* 考虑非刚性和非谐性，双原子分子的能谱公式可以写成

$$\frac{\varepsilon(\mathrm{v},J)}{hc}=\omega_e\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)-\omega_e x_e\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)^2+\mathscr{B}_e J(J+1)$$

$$-\mathscr{D}_e J^2(J+1)^2-\alpha_e\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)J(J+1),$$

$$\mathscr{B}_e=\frac{h}{8\pi^2 I_e c},$$

$$\mathscr{D}_e=\frac{4\mathscr{B}_e^3}{\omega_e^3}$$

引入 $\omega_0=\omega_e-2\omega_e x_e \mathscr{B}_0=\mathscr{B}_e-\frac{\alpha}{2}$ 和 $\omega_0 x=\omega_e x_e$ 后得出

$$\frac{\varepsilon(\mathrm{v},J)-\varepsilon(0,0)}{hc}=\omega_0\mathrm{v}-\omega_0 x\mathrm{v}(\mathrm{v}-1)+J(J+1)$$

$$\times[\mathscr{B}_0-\mathscr{D}_e J(J+1)-\alpha_e\mathrm{v}]$$

进一步引入 $u=\frac{hc\omega_0}{kT}$，$y=\frac{hc\mathscr{B}_0}{kT}$，$\gamma=\frac{\mathscr{D}_e}{\mathscr{B}_0}$和 $\delta=\frac{\alpha}{\mathscr{B}_0}$后给出

$$\frac{\varepsilon(\mathrm{v},J)-\varepsilon(0,0)}{kT}=\mathrm{v}u[1-(\mathrm{v}-1)x]$$

$$+J(J+1)y[1-J(J-1)\gamma-\mathrm{v}\delta]$$

最后，我们可以得出双原子分子的振动-转动配分函数为

$$Q_{\mathrm{V,R}}=\sum_{\mathrm{v}}\sum_{J}(2J+1)_e{}^{-(\mathrm{v}u[1-(\mathrm{v}-1)x]+J(J+1)y[1-J(J+1)\gamma-\mathrm{v}\delta])}$$

请阐明和验证下列求算配分函数的环节和结果：

(1) $e^{J(J+1)y[J(J+1)\gamma+\mathrm{v}\delta]}\doteq 1+J^2(J+1)^2 y\gamma+J(J+1)y\mathrm{v}\delta$

(2) $Q_{\mathrm{V,R}}\doteq\sum_{\mathrm{v}}e^{-\mathrm{v}u[1-(\mathrm{v}-1)x]}\int_0^\infty e^{-yz}(1+z^2 y\gamma+zy\mathrm{v}\delta)\mathrm{d}z,$

$$z = J(J+1), dz = (2J+1)dJ$$

(3) $$Q_{v,R} \doteq \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vu}\left[1 + v(v-1)ux + v\delta + \frac{2\gamma}{y}\right]\frac{1}{y}$$

(4) $$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-vu} = (1-e^{-u})^{-1}$$

$$-\frac{d}{du}\sum e^{-vu} = \sum ve^{-vu} = e^{-u}(1-e^{-u})^{-2}$$

$$\frac{d^2}{du^2}\sum e^{-vu} = \sum v^2 e^{-vu} = e^{-u}(1-e^{-u})^{-2} + 2e^{-2u}(1-e^{-u})^{-3}$$

(5) $$Q_{v,R} \doteq \frac{1}{y(1-e^{-u})}\left[1 + \frac{2\gamma}{y} + \frac{\delta}{e^u-1} + \frac{2xu}{(e^u-1)^2}\right]$$

并请引出下列修正气体热力学函数的公式:

$$\frac{G_{修正}}{RT} = -\ln\left[1 + \frac{2\gamma}{y} + \frac{\delta}{e^u-1} + \frac{2xu}{(e^u-1)^2}\right]$$

$$\doteq -\frac{2\gamma}{y} - \frac{2xu}{(e^u-1)^2} - \frac{\delta}{e^u-1}$$

$$\frac{E_{修正}}{R} = \frac{H_{修正}}{R} = \frac{2hc\mathscr{B}_0\gamma}{k}\cdot\frac{1}{y^2} + \frac{hc\omega_0}{k}\left[\frac{\delta e^u}{(e^u-1)^2}\right]$$

$$+2x\frac{hc\omega_0(2ue^u - e^u + 1)}{k(e^u-1)^3}$$

下面的表中给出四种双原子分子在电子基态上时的非刚性和非谐性常数值:

| 分　子 | $\omega_e$(厘米$^{-1}$) | $\omega_e x_e$(厘米$^{-1}$) | $\mathscr{B}_e$ | $\alpha_e$ | $R_e$(Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 4395.2 | 117.9 | 60.809 | 2.993 | 0.7417 |
| HF | 4138.5 | 90.1 | 20.94 | 0.771 | 0.9171 |
| $O_2$ | 1580.36 | 12.07 | 1.4457 | 0.0158 | 1.2074 |
| $I_2$ | 214.57 | 0.6127 | 0.0374 | 0.000117 | 2.667 |

请阐述,在什么场合下才需要修正非刚性和非谐性?

[参阅　Pitzer, Quantum Chemistry(1953),附录 14,468 页.]

Ⅵ-26*　请利用Ⅵ-25 中的公式和数据求算 $H_2$ 在 298.2,500,1000 和 1500°K 下的标准热力学函数$\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}$和$\frac{H_T^\circ - E_0^\circ}{T}$.

# 第七章　速度常数

在应用统计理论处理化学反应速度问题时，人们主要着眼于气体反应基本过程或元过程的速度常数问题. 我们将先后交待分子碰撞理论和过渡状态理论. 最后，我们将利用这两个理论来处理若干具有代表性的双分子、三分子和单分子气体反应.

## §19　化学反应的基本过程及其分子碰撞理论

我们首先要明确，什么是化学反应的基本过程？什么是速度常数？然后我们要推引若干重要的碰撞数公式，并在这些公式的基础上阐明众所周知的阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程. 这样就完成了分子碰撞理论的介绍.

### 19-1　基本过程及其速度方程

测量反应速度一般可以帮助我们在一个反应中明确浓度和温度等因素对反应速度的影响.

现设在某一反应中有一反应物的浓度为 $c_1$，则根据浓度 $c_1$ 随时间 $t$ 的递减率来追踪反应的进程时，当可给出反应速度如下：

$$-\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=f(c_1,c_2,\cdots,T)$$

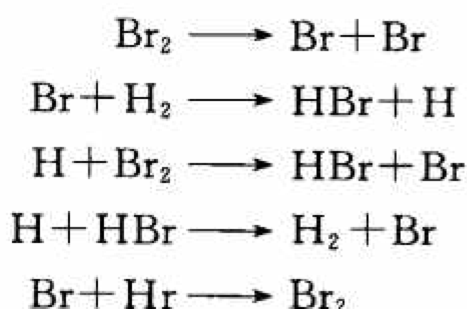
式中 $c_1,c_2,\cdots$为各反应物和生成物的浓度，而 $T$°K为反应时的温度. 反应速度亦可表达为某一生成物的浓度 $c_i$ 随时间 $t$ 的递增率$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}$. 这是反应速度与浓度和温度之间的一般关系式.

从反应机制的研究中，我们可以得出，一个反应的整个过程，即从反应物形成生成物的整个过程，一般都按一个或若干个基本过程或元过程进行. 例如反应 $H_2+I_2 \longrightarrow HI+HI$ 系按基本过程 $H_2+I_2 \longrightarrow HI+HI$ 进行. 在这个基本过程中，$H_2$ 和$I_2$ 分子碰在一起变成两个 HI 分子. 这种完成于一个碰撞或元过程中的反应称为元反应或基本反应. 在这个元反应中，反应速度为

$$-\frac{\mathrm{d}c_{H_2}}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}c_{I_2}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\cdot\frac{\mathrm{d}c_{HI}}{\mathrm{d}t}=kc_{H_2}c_{I_2},$$

式中 $k$ 称为速度常数. 这个常数应不随反应物等浓度而改变，而除浓度以外，凡能

影响反应速度的因素，其中最突出的是温度，都已包含在这个速度常数中了. 反应 $H_2+Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 却不是一个像反应 $H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$ 那样的元反应，而按下面五个元过程分成五步来进行：



$$
\begin{aligned}
Br_2 &\longrightarrow Br+Br \\
Br+H_2 &\longrightarrow HBr+H \\
H+Br_2 &\longrightarrow HBr+Br \\
H+HBr &\longrightarrow H_2+Br \\
Br+Hr &\longrightarrow Br_2
\end{aligned}
$$

这样的反应称为复杂反应. 这五个元过程的速度方程可以给出如下：

$$-\frac{dc_{Br_2}}{dt}=\frac{1}{2}\cdot\frac{dc_{Br}}{dt}=k_1c_{Br_2}$$

$$-\frac{dc_{Br}}{dt}=-\frac{dc_{H_2}}{dt}=\frac{dc_{HBr}}{dt}=\frac{dc_H}{dt}=k_2c_{Br}c_{H_2}$$

$$-\frac{dc_H}{dt}=-\frac{dc_{Br_2}}{dt}=\frac{dc_{HBr}}{dt}=\frac{dc_{Br}}{dt}=k_3c_Hc_{Br_2}$$

$$-\frac{dc_H}{dt}=-\frac{dc_{HBr}}{dt}=\frac{dc_{H_2}}{dt}=\frac{dc_{Br}}{dt}=k_4c_Hc_{HBr}$$

$$-\frac{dc_{Br}}{dt}=2\frac{dc_{Br_2}}{dt}=2k_5c_{Br}^2$$

而对反应的整个过程来说，反应速度方程为

$$-\frac{dc_{H_2}}{dt}=-\frac{dc_{Br_2}}{dt}=\frac{1}{2}\cdot\frac{dc_{HBr}}{dt}=\frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}c_{H_2}c_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1+\frac{k_4c_{HBr}}{k_3c_{Br_2}}}$$

式中五个元过程的速度常数都应该是温度的函数.

从上面的启示中可以得出，对每一个元过程或元反应来说，反应速度方程可以归纳成下列形式：

$$-\frac{dc_1}{dt}=kc_1^{n_1}c_2^{n_2}\cdots$$

式中 $c_1$ 代表某一反应物的浓度，而 $c_1, c_2, \cdots$ 代表各反应物的浓度，$k$ 为速度常数，而数目$(n_1+n_2+\cdots)$一般称为元过程或元反应的级数. 对一个元过程或元反应来说，从反应速度的实验数据中归纳出来的反应级数，在一般场合下也是与反应的分子数，即实际碰在一起进行一个反应事件的分子的数目，互相吻合的.

分子数为一、二和三的元过程或元反应称为单分子、双分子和三分子反应或过程. 在气相中，发生四分子反应的可能性可以不必考虑. 根据反应速度的测定和其他方法，我们可以确定一个复杂反应的机制，整理出反应据以进行的各个元过程.

这是化学动力学研究中的一个重要方面.而在本书中,我们却不拟探讨如何研究复杂反应机制的问题,而把注意力集中在元过程和元反应的速度常数理论.

### 19-2 速度常数和阿累尼乌斯方程

大家都知道,升高温度会使反应速度显著上升.一般都说,温度每增高 10℃,反应速度会加快一倍.在化学热力学中,可以为平衡常数给出方程

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}$$

在这个方程的启发下,阿累尼乌斯曾为一个反应的速度常数给出形式相似的方程

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$$

$$k=A\mathrm{e}^{-E_a/RT}$$

式中 $E_a$ 称为反应的活化能,因子 $\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}$ 称为指数因子或活化能因子,而 $A$ 称为指数前因子或频率因子.在这里,我们不妨把反应理解为元反应或基本反应.这个方程称为阿累尼乌斯方程.

在不同的温度下,我们可以取得反应速度数据,从而得出这个反应的速度常数 $k_c$ 随温度递变的关系.图 19-1 是双分子反应 $HI+HI \longrightarrow H_2+I_2$ 的速度常数的对数 $\log k_c$ 对绝对温度的倒数 $\frac{1}{T}$ 画出的图线.这个图线显然为一直线,从而验证了阿累尼乌斯方程.根据这个方程,我们可以得出

$$\log k_c=-\frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T}\right)+\log A_c$$

这样,这个直线的斜度可以给出反应的活化能 $E_a$,而它的截长可以给出指前因子 $A_c$.在这里,浓度的单位采用克分子·厘米$^{-3}$,而速度常数 $k_c$ 的单位为克分子$^{-1}$·厘米$^3$·秒$^{-1}$.

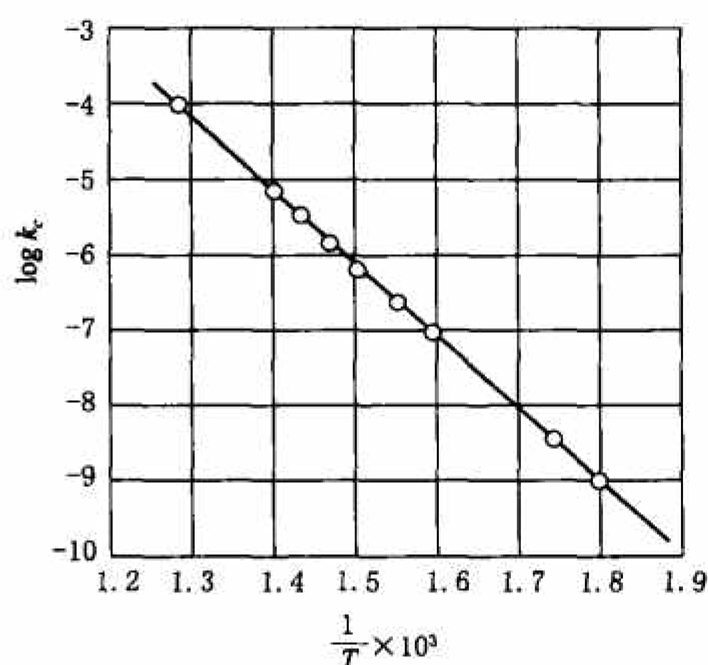



图 19-1 反应 $HI+HI \longrightarrow H_2+I_2$ 的图线 $\log k_c-\frac{1}{T}$

阿累尼乌斯方程给出的速度常数对温度的依赖关系,当有助于我们分析反应速度的实验数据和估计温度对反应速度的影响等.而这个方程能把速度常数 $k$ 分解为频率因子和活化能因子等物理意义鲜明的因子,是它最能引人入胜的特点.阿累尼乌斯当时就曾指出,活化能可能是使不起反应的一般分子转化为能起反应的活化分子所需要的能量,活化能因子多少与活化分子在反应物分子中所占的比例

有关，而频率因子则与活化分子转化成生成物分子的速度有关.

## 19-3 若干重要的双分子碰撞数公式及其推引

为了阐明阿累尼乌斯方程中频率因子和活化能因子的物理意义，我们可以先推引若干重要的双分子碰撞数公式，然后再围绕双分子反应交待分子碰撞理论. 看来，若要分子 A 和 B 进行反应，它们相互之间接近到一定程度，是十分必要的. 在分子碰撞理论中，我们把分子 A 和 B 看成具有一定直径的坚硬圆球，而把它们之间的反应事件看成两个圆球之间的碰撞事件.

现设分子 A 和 B 是直径各为 $\sigma_A$ 和 $\sigma_B$ 的坚硬圆球，而当它们的球面有所接触时称为碰撞. 又设一立方厘米的气体中分子 A 和 B 的数目各为 $N_A^*$ 和 $N_B^*$，它们的质量各为 $m_A$ 和 $m_B$. 在单位时间内发生于单位体积气体中的分子 A 和 B 的碰撞次数称为碰撞数 $Z_{AB}^*$. 下面我们要推引碰撞数公式.

首先设想气体中各个 B 分子均匀而静止地分布在容器中，并先考虑一个平动速度为 $v_A$ 的 A 分子，则从图 19-2 中可见，这个 A 分子将在单位时间内以有效半径

$$\sigma_{AB}=\frac{1}{2}(\sigma_A+\sigma_B)$$

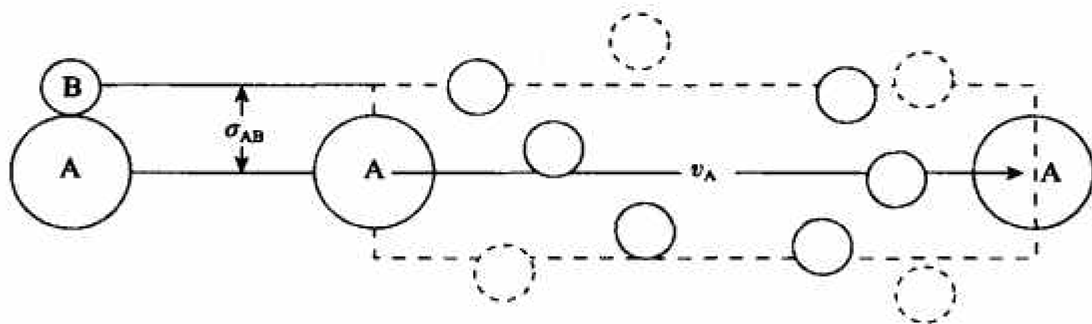



图 19-2 速度为 $v_A$ 的 A 分子在单位时间内以有效半径 $\delta_{AB}$ 在气体中扫过一个体积为 $(\pi\sigma_{AB}^2\nu_A)$ 的区域

在气体中扫过一个体积为 $(\pi\sigma_{AB}^2 v_A)$ 的区域，而在这个区域中这个 A 分子将与分布在其中的 $(\pi\sigma_{AB}^2 v_A N_B^*)$ 个 B 分子遭遇，从而它在单位时间内将与 B 分子碰撞 $(\pi\sigma_{AB}^2 v_A N_B^*)$ 次，而 $\sigma_{AB}$ 一般称为分子 A 和 B 的平均碰撞直径. 现在进一步设想，单位体积气体中 $N_A^*$ 个 A 分子的平动速度分布是麦克斯韦速度分布，从而它们的平均平动速度为 $\bar{v}_A=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m_A}}$. 这样，我们可以得出，单位体积气体中每秒钟 A 和 B 分子碰撞的次数当为

$$\pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A N_A^* N_B^* = N_A^* N_B^*\left[\sigma_{AB}^2\sqrt{\frac{8\pi kT}{m_A}}\right]$$

但我们在这里仍然把 B 分子看成是静止的. 下面我们要交待一下分子 A 和 B 之间的相对速度,然后再回来修正上面的碰撞数公式.

现设分子 A 和 B 在某一瞬时的笛卡儿坐标各为 $x_A$、$y_A$,$z_A$ 和 $x_B$,$y_B$,$z_B$,则可定义它们的相对位置向量为

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}_A - \boldsymbol{r}_B = (x_A - x_B)\boldsymbol{i} + (y_A - y_B)\boldsymbol{j} + (z_A - z_B)\boldsymbol{k}$$
$$= R_x\boldsymbol{i} + R_y\boldsymbol{j} + R_z\boldsymbol{k}$$

而定义它们的相对速度向量为

$$\boldsymbol{W} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{R}}{\mathrm{d}t} = (\dot{x}_A - \dot{x}_B)\boldsymbol{i} + (\dot{y}_A - \dot{y}_B)\boldsymbol{j} + (\dot{z}_A - \dot{z}_B)\boldsymbol{k}$$
$$= \dot{R}_x\boldsymbol{i} + \dot{R}_y\boldsymbol{j} + \dot{R}_z\boldsymbol{k}$$
$$= W_x\boldsymbol{i} + W_y\boldsymbol{j} + W_z\boldsymbol{k} = \boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}_B$$

图 19-3 中示出分子 A 和 B 在某一瞬时的位置向量 $\boldsymbol{r}_A$ 和 $\boldsymbol{r}_B$,速度向量 $\boldsymbol{v}_A$ 和 $\boldsymbol{v}_B$ 以及它们的相对位置向量 $\boldsymbol{R}$ 和相对速度向量 $\boldsymbol{W}$.

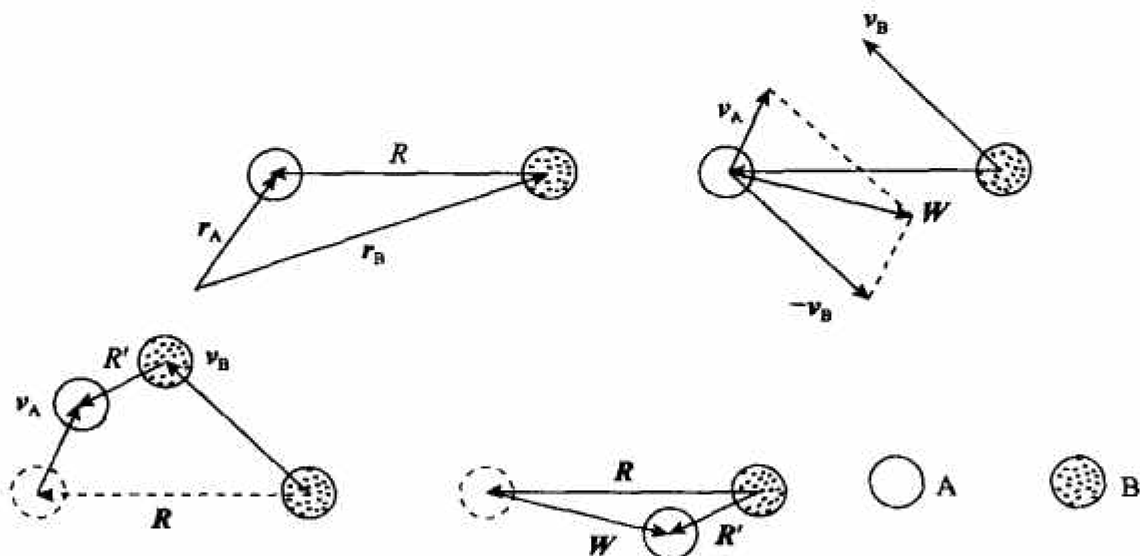



图 19-3　分子 A 和 B 的相对速度

而从图 19-3 中可见,这样的一对 A 和 B 分子,就图 19-2 中所示意的推引碰撞数公式的原理来说,宛如一个速度为 $\boldsymbol{W}$ 的 A 分子和一个静止的 B 分子. 因此,在推引碰撞数公式时,我们应该应用 A 和 B 分子的平均相对速度 $\overline{W}$ 去替代 A 分子的平均速度 $\overline{v}_A$. 下面我们将利用第三章的 § 8 中的原理和方法,求算气体中各对 A 和 B 分子的相对速度的平均值 $\overline{W}$.

现在我们考虑一对分子 A 和 B 组成一个质点系,这个质点系的重心的笛卡儿坐标设为 $x$,$y$,$z$,则可得出下列两套坐标换算式

$$\begin{cases} x_A = x + \dfrac{m_B}{m_A+m_B}R_x & x_B = x - \dfrac{m_A}{m_A+m_B}R_x \\ y_A = y + \dfrac{m_B}{m_A+m_B}R_y & y_B = y - \dfrac{m_A}{m_A+m_B}R_y \\ z_A = z + \dfrac{m_B}{m_A+m_B}R_z & z_B = z - \dfrac{m_A}{m_A+m_B}R_z \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = \dfrac{m_A x_A + m_B x_B}{m_A+m_B} & R_x = x_A - x_B \\ y = \dfrac{m_A y_A + m_B y_B}{m_A+m_B} & R_y = y_A - y_B \\ z = \dfrac{m_A z_A + m_B z_B}{m_A+m_B} & R_z = z_A - z_B \end{cases}$$

根据这些坐标换算式，我们可将这一对分子 A 和 B 的动能函数写成

$$\begin{aligned} \mathscr{T} &= \frac{1}{2}m_A(\dot{x}_A^2+\dot{y}_A^2+\dot{z}_A^2)+\frac{1}{2}m_B(\dot{x}_B^2+\dot{y}_B^2+\dot{z}_B^2) \\ &= \frac{1}{2}(m_A+m_B)(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2) \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}\right)(\dot{R}_x^2+\dot{R}_y^2+\dot{R}_z^2) \end{aligned}$$

从式中可见，每一对分子 A 和 B 的动能可以分成两个部分，前一个部分称为整体平动能，而后一部分称为相对平动能.

根据玻耳兹曼分布定律，我们不难引出，单位体积气体中分布在间隔

$$\dot{x}_A \to \dot{x}_A + d\dot{x}_A, \dot{y}_A \to \dot{y}_A + d\dot{y}_A, \dot{z}_A \to \dot{z}_A + d\dot{z}_A$$

中的 A 分子数应为

$$n(\dot{x}_A,\dot{y}_A,\dot{z}_A)d\dot{x}_A d\dot{y}_A d\dot{z}_A = N_A^* \left(\frac{m_A}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_A(\dot{x}_A^2+\dot{y}_A^2+\dot{z}_A^2)}{2kT}} d\dot{x}_A d\dot{y}_A d\dot{z}_A$$

分布在间隔

$$\dot{x}_B \to \dot{x}_B + d\dot{x}_B, \dot{y}_B \to \dot{y}_B + d\dot{y}_B, \dot{z}_B \to \dot{z}_B + d\dot{z}_B$$

中的 B 分子数应为

$$n(\dot{x}_B,\dot{y}_B,\dot{z}_B)d\dot{x}_B d\dot{y}_B d\dot{z}_B = N_B^* \left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_B(\dot{x}_B^2+\dot{y}_B^2+\dot{z}_B^2)}{2kT}} d\dot{x}_B d\dot{y}_B d\dot{z}_B$$

而单位体积气体中分布在相应的间隔

$$\dot{x} \to \dot{x} + d\dot{x}, \dot{y} \to \dot{y} + d\dot{y}, \dot{z} \to \dot{z} + d\dot{z}, \dot{R}_x \to \dot{R}_x + d\dot{R}_x,$$
$$\dot{R}_y \to \dot{R}_y + d\dot{R}_y, \dot{R}_z \to \dot{R}_z + d\dot{R}_z$$

中的分子对 A－B 的数目当为

$$n(\dot{x},\dot{y},\dot{z},\dot{R}_x,\dot{R}_y,\dot{R}_z)d\dot{x}d\dot{y}d\dot{z}d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

$$=[n(\dot{x}_A,\dot{y}_A,\dot{z}_A)d\dot{x}_A d\dot{y}_A d\dot{z}_A]\times[n(\dot{x}_B,\dot{y}_B,\dot{z}_B)d\dot{x}_B d\dot{y}_B d\dot{z}_B]$$

$$=N_A^* N_B^* \left(\frac{m_A m_B}{4\pi^2 k^2 T^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{T}}{kT}} d\dot{x}_A d\dot{y}_A d\dot{z}_A d\dot{x}_B d\dot{y}_B d\dot{z}_B$$

而根据数学中多重积分的变数变换原理以及前面的坐标换算公式,我们可以不难论证

$$d\dot{x}_A d\dot{y}_A d\dot{z}_A d\dot{x}_B d\dot{y}_B d\dot{z}_B = d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

这样,我们可以得出

$$n(\dot{x},\dot{y},\dot{z},\dot{R}_x,\dot{R}_y,\dot{R}_z) d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

$$=N_A^* N_B^* \left(\frac{m_A m_B}{4\pi^2 k^2 T^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathcal{T}}{kT}} d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z} d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

$$=N_A^* N_B^* \left[\frac{(m_A+m_B)\mu}{4\pi^2 k^2 T^2}\right]^{3/2} e^{-\frac{(m_A+m_B)(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}{2kT}}$$

$$\times e^{-\frac{\mu(\dot{R}_x^2+\dot{R}_y^2+\dot{R}_z^2)}{2kT}} d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z}\ d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

根据这个结果,我们可以进一步得出,单位体积气体中分布在间隔

$$\dot{R}_x \to \dot{R}_x + d\dot{R}_x,\ \dot{R}_y \to \dot{R}_y + d\dot{R}_y,\ \dot{R}_z \to \dot{R}_z + d\dot{R}_z$$

中的分子对 A—B 的数目为

$$n(\dot{R}_x,\dot{R}_y,\dot{R}_z) d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

$$=\iiint_{-\infty}^{+\infty}[n(\dot{x},\dot{y},\dot{z},\dot{R}_x,\dot{R}_y,\dot{R}_z) d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z] d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z}$$

$$= N_A^* N_B^* \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu(\dot{R}_x^2+\dot{R}_y^2+\dot{R}_z^2)}{2kT}} d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

最后,我们可以给出,单位体积气体中各对分子 A 和 B 间的相对速度的平均值当为

$$\overline{W} = \frac{1}{N_A^* N_B^*} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\dot{R}_x^2 + \dot{R}_y^2 + \dot{R}_z^2} \cdot n(\dot{R}_x,\dot{R}_y,\dot{R}_z) d\dot{R}_x d\dot{R}_y d\dot{R}_z$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} W e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^2 \sin\theta dW d\theta d\varphi = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

式中分子对 A 和 B 的简化质量 $\mu=\dfrac{m_A m_B}{m_A+m_B}$.

根据上面的结果,现在我们可以给出,双分子碰撞数公式为

$$Z_{AB}^* = N_A^* N_B^* \left[\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}}\right]$$

$$= N_A^* N_B^* \sigma_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \text{ 碰撞(A—B)·厘米}^{-3}\text{·秒}^{-1}$$

我们也可把碰撞数公式归纳为

$$Z_{AB}^{*}=hN_{A}^{*}N_{B}^{*}\sigma_{AB}\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_{A}}+\frac{1}{M_{B}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\text{碰撞(A—B)·厘米}^{-3}\text{·秒}^{-1}$$

式中 $h$ 为对称性因子. 当 A 和 B 代表两种不同的分子时，对称性因子 $h=1$，而当它们代表同一种分子时，$h=\frac{1}{2}$.

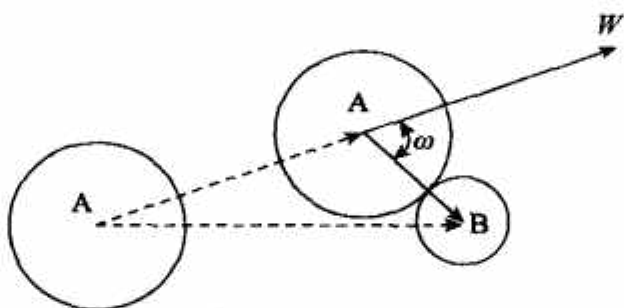



图 19-4　分子 A 和 B 碰撞时相对速度向量 $\boldsymbol{W}$ 和连接分子中心的向量 $\overrightarrow{AB}$ 以及它们之间的交角 $\omega$

在推引上面的碰撞数公式时，我们没有对碰撞时的具体情况提出任何要求. 现在我们要推引一个新的碰撞数公式，而在这里将对碰撞时的情况提出一定的要求. 图 19-4 中示出一对正在碰撞中的 A 和 B 分子，它们的相对速度向量为 $\boldsymbol{W}$，而 $\boldsymbol{W}$ 与连接分子中心的向量 $\overrightarrow{AB}$ 所交的角设为 $\omega$，以后简称交角. 这个碰撞可以看作按速度向量 $\boldsymbol{W}$ 平动的 A 分子与静止的 B 分子所发生的碰撞. 而在碰撞时，若相对速度和相对动能在 $\overrightarrow{AB}$ 方向上的分量 $W\cos\omega$ 和 $\frac{1}{2}\mu(W\cos\omega)^2$ 越大，这个碰撞就越剧烈. 现在我们要对碰撞的剧烈程度提出一定要求，然后根据这个要求引出一个新的碰撞数公式. 具体而言，我们要设法求算，在单位时间内单位体积气体中发生的 $Z_{AB}^{*}$ 次分子 A 和 B 的碰撞中，究竟有多少次碰撞，在碰撞时相对动能的分量 $\frac{1}{2}\mu(W\cos\omega)^2$ 是超过某一给定的能值 $\varepsilon$ 的. 现设这个碰撞数为 $Z_{AB}^{*}(\varepsilon)$.

在求算上面的问题时，我们可以对气体中的每一对分子 A 和 B 进行这样的设想：分子 B 宛如是静止的，而分子 A 则宛如以有效半径 $\sigma_{AB}$ 按它们的相对速度向量 $\boldsymbol{W}$ 进行平动. 这样，当分子 B 的中心落在以分子 A 的中心为球心和半径为 $\sigma_{AB}$ 的半个球面上时，这一对分子 A 和 B 就成为一对碰撞中的分子了，约如图 19-5 中所示. 换言之，如果一对分子，它们的相对位置相当于这个半球面上的某一个点时，它们一定是一对碰撞中的分子. 而这一对分子在碰撞时的交角 $\omega$ 会分布在什么间隔中，就要看代表它们相对位置的点究竟落在半球面上的哪一个环形区域中了. 从图中可见，相当于间隔 $\omega\to\omega+d\omega$ 的环形区域当具有面积

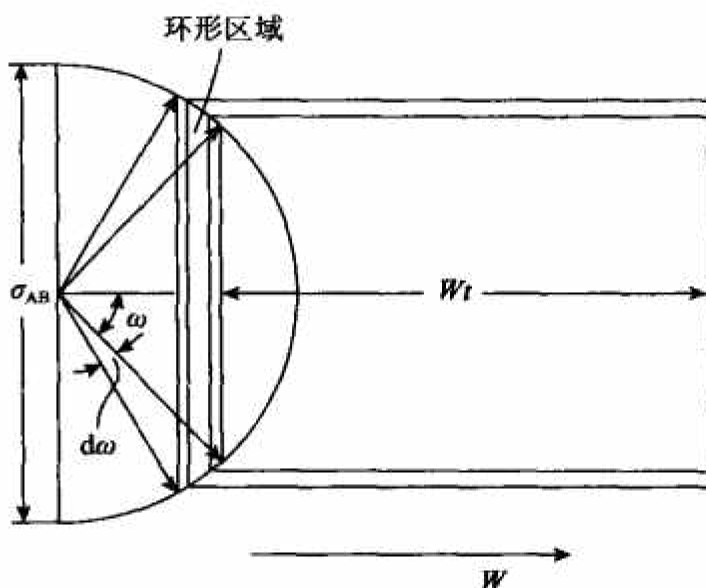



图 19-5　半径为 $\sigma_{AB}$ 的球面和相当于交角间隔 $\omega\to\omega+d\omega$ 的环形区域

$$(2\pi\sigma_{AB}\sin\omega)(\sigma_{AB}d\omega)=2\pi\sigma_{AB}^2\sin\omega d\omega$$

现设单位体积气体中相对速度分布在间隔 $W\to W+dW$ 中的分子对 A－B 的数目为 $n(W)dW$，那么其中能在单位时间内发生碰撞以及碰撞时交角分布在间隔 $\omega\to\omega+d\omega$ 中的分子对数又有多少呢？为了回答这个问题，我们应该再回来考查一下图 19-5 中球面上的那个环形区域．一对分子 A 和 B，如果它们的相对位置相当于这个环形区域中的某一个点时，应该是一对正在碰撞中的分子，而且它们碰撞时的交角一定分布在间隔 $\omega\to\omega+d\omega$ 内．现在我们可以进一步考虑图中示出的一个具有环截面的空心圆柱形区域．这个空心圆柱的环截面的面积显为

$$2\pi\sigma_{AB}^2\sin\omega\cos\omega d\omega$$

而圆柱的高度为 $Wt$，从而这个空心圆柱的体积为

$$(2\pi\sigma_{AB}^2\sin\omega\cos\omega d\omega)Wt$$

那么，为什么我们要考虑这样的空心圆柱形区域呢？现在设想气体中有一对相对速度为 $W$ 的分子 A 和 B，如果代表它们相对位置的点落在这个空心圆柱区域中时，那么我们不难指出，这一对分子一定将在时间 $t$ 以内发生碰撞，而且碰撞时的交角一定会分布在间隔 $\omega\to\omega+d\omega$ 内．这样，我们不难进一步论证，单位体积气体中相对速度分布在间隔 $W\to W+dW$ 内的分子对A－B的数目既为 $n(W)dW$，而其中能在时间 $t$ 内发生碰撞和碰撞时交角分布在间隔 $\omega\to\omega+d\omega$ 内的分子对 A－B 的数目又当与相应的空心圆柱区域的体积成正比，即

$$Z_{AB}^*(\omega,W)td\omega dW=\alpha[n(W)dW][(2\pi\sigma_{AB}^2\sin\omega\cos\omega d\omega)Wt]$$

或即

$$Z_{AB}^*(\omega,W)d\omega dW=\alpha[2\pi\sigma_{AB}^2\sin\omega\cos\omega n(W)Wd\omega dW]$$

式中 $Z_{AB}^*(\omega,W)d\omega dW$ 代表单位时间内单位体积气体中发生的特殊的碰撞数，而在这些碰撞中碰撞时分子对 A－B 的相对速度和交角分别分布在间隔 $W\to W+dW$ 和 $\omega\to\omega+d\omega$ 中，而 $\alpha$ 是一个比例常数．我们可以通过下式得出比例常数 $\alpha$：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{\frac{\pi}{2}}Z_{AB}^*(\omega,W)d\omega dW=Z_{AB}^*$$

式中 $Z_{AB}^*$代表单位时间内单位体积气体中发生的全部碰撞数，它的公式已早在前面引出．

现在我们要回来推引一下分布函数 $n(W)$．根据前面的分布函数 $n(W_x,W_y,W_z)$，我们可以得出

$$\begin{aligned}n(W_x,W_y,W_z)dW_xdW_ydW_z&=N_A^*N_B^*\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}}dW_xdW_ydW_z\\&=N_A^*N_B^*\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}}W^2\sin\theta dWd\theta d\varphi\end{aligned}$$

从而可以进一步得出

$$n(W)dW=N_A^*N_B^*\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left[\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\right]e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}}W^2dW$$

$$= 4\pi N_A^* N_B^* \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^2 dW$$

根据这个结果，我们可以求算前面的定积分如下：

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{\infty} Z_{AB}^*(\omega, W) d\omega dW = \alpha\left\{\left[2\pi\sigma_{AB}^2\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\omega\cos\omega d\omega\right]\right.$$

$$\left.\times\left[4\pi N_A^* N_B^* \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^3 dW\right]\right\}$$

$$= \alpha\left\{[\pi\sigma_{AB}^2]\times\left[N_A^* N_B^* \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}\right]\right\} = \alpha Z_{AB}^*$$

从而得出比例常数 $\alpha=1$，并得出碰撞数函数

$$Z_{AB}^*(\omega, W) = 8\pi^2 N_A^* N_B^* \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^3 \sigma_{AB}^2 \sin\omega\cos\omega$$

根据这个碰撞数函数，前面希望求算的碰撞数公式已经垂手可得. 我们需要考虑的既是那些碰撞时相对动能分量超过某一给定能值的碰撞，即

$$\frac{1}{2}\mu(W\cos\omega)^2 \geqslant \varepsilon$$

的碰撞，从而在这些碰撞中分子对 A—B 的交角和相对速度应该分别分布在下列间隔中：

$$\omega = 0 \rightarrow \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu W^2}}\right)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} \rightarrow \infty$$

这样，这个碰撞数公式可以引出如下：

$$Z_{AB}^*(\varepsilon) = \int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}}^{\infty}\int_0^{\cos^{-1}\left(\frac{2\varepsilon}{\mu W^2}\right)} Z_{AB}^*(\omega, W) d\omega dW$$

$$= 8\pi^2\sigma_{AB}^2 N_A^* N_B^* \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}}^{\infty} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^3$$

$$\times\left[\int_0^{\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{3\varepsilon}{\mu W^2}}\right)} \sin\omega\cos\omega d\omega\right] dW$$

式中积分

$$\int_0^{\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu W^2}}\right)} \sin\omega\cos\omega\, d\omega = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{2\varepsilon}{\mu W^2}\right)$$

而积分

$$\int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}}^{\infty} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^3\left(1 - \frac{2\varepsilon}{\mu W^2}\right) dW = \frac{2k^2T^2}{\mu^2} e^{-\varepsilon/kT}$$

最后，我们得出公式

$$Z_{AB}^{*}(\varepsilon)=\left[N_A^* N_B^* \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}}\right]e^{-\varepsilon/kT}$$
$$=Z_{AB}^{*}(0)e^{-\varepsilon/kT} \text{ 碰撞(A}-\text{B)} \cdot \text{厘米}^{-3} \cdot \text{秒}^{-1}$$

式中 $Z_{AB}^{*}(0)=Z_{AB}^{*}$.

### 19-4 分子碰撞理论及其对阿累尼乌斯方程的诠释

前面已经指出,两个分子真要能进行化学反应,首先需要互相趋近到一定程度. 分子碰撞理论认为,两个分子要进行反应,首先需要碰撞. 双分子碰撞数公式给出

$$Z_{AB}^{*}=Z_{AB}^{*}(0)=N_A^* N_B^* \sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$=N_A^* N_B^* \sigma_{AB}^2\left[20.89\times10^8 T\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \text{ 碰撞(A}-\text{B)} \cdot \text{厘米}^{-3} \cdot \text{秒}^{-1}$$

式中 $\sigma_{AB}$为分子 A 和 B 的平均碰撞直径,以厘米为单位. 分子的碰撞直径 $\sigma$ 一般可以根据气体运动理论从气体的黏度和热导率等数据中推引出来,而在数值上当与分子的范德华(van der Waals)直径不相上下.

现在我们可以考虑一个具有代表性的实例,在这样的实例中,$\sigma_{AB}\simeq3\times10^{-8}$, $T\simeq300$, $\frac{1}{M}\simeq\frac{1}{10}$,则可根据上面的碰撞数公式得出

$$Z_{AB}^{*}(0)\simeq10^{-10}N_A^* N_B^* \text{ 碰撞(A}-\text{B)} \cdot \text{厘米}^{-3} \cdot \text{秒}^{-1}$$

这样,如果对化学反应的进行来说每一个碰撞都是有效的话,在单位时间内单位体积气体中发生的 $10^{-10}N_A^* N_B^*$ 个碰撞(A—B)当导致 $10^{-10}N_A^* N_B^*$ 个 A 分子和 B 分子的转化,从而在上述实例中反应的速度方程为

$$-\frac{dN_A^*}{dt}=-\frac{dN_B^*}{dt}=k_{N^*}N_A^* N_B^* \simeq 10^{-10}N_A^* N_B^* \text{ 分子} \cdot \text{厘米}^{-3} \cdot \text{秒}^{-1}$$

而反应的速度常数为

$$k_{N^*} \simeq 10^{-10} \text{ 分子}^{-1} \cdot \text{厘米}^3 \cdot \text{秒}^{-1} \text{ 或碰撞(A}-\text{B)} \cdot \text{分子}^{-2} \cdot \text{厘米}^3 \cdot \text{秒}^{-1}$$

如果浓度单位采用克分子 · 厘米$^{-3}$时,我们可以给出

$$-\frac{dc_A}{dt}=-\frac{dc_B}{dt}=k_c c_A c_B \text{ 克分子} \cdot \text{厘米}^{-3} \cdot \text{秒}^{-1}$$

式中速度常数 $k_c$ 的单位为克分子$^{-1}$ · 厘米$^3$ · 秒$^{-1}$,而在数值上,它与 $k_{N^*}$ 的关系为

$$k_c = N_o k_{N^*}$$

从而在上面的实例中,如果每一个碰撞都是有效的话,当给出速度常数 $k_c\simeq10^{14}$ 克分子$^{-1}$ · 厘米$^3$ · 秒$^{-1}$. 如果实际情况真是这样,双分子气体反应都将以惊人的高速度进行,并将在一个短促得无法测计的瞬时内达成平衡. 而实际情况并非如此. 一般双分子气体反应的速度常数 $k_c$ 的数值要比 $\sim10^{14}$ 小了好多个数量级,但它们的频率因子 A 的数值一般倒与 $\sim10^{14}$ 不相上下. 在图 19-1 中,反应 $2HI\rightarrow H_2+I_2$

的情况当可对上述结论有所印证.

上面的分析指出,对反应的进行来说,反应分子的碰撞果然必要,但也还并不充分.在双分子反应中,有的碰撞可以导致反应分子的转化,有的只能是无效的碰撞.那么,怎样的碰撞才是有效的碰撞呢?阿累尼乌斯方程给出,双分子反应的速度常数为

$$k_{N^*}=A_{N^*}\cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

而反应的速度方程为

$$-\frac{dN_A^*}{dt}=k_{N^*}\, N_A^* N_B^*=(A_{N^*}\cdot e^{-\frac{E_a}{RT}})N_A^* N_B^* \ \text{分子}\cdot\text{厘米}^{-3}\cdot\text{秒}^{-1}$$

在这些公式的启示下,我们不难设想,能导致反应分子转化的有效碰撞可能正是那些比较剧烈的碰撞,而给出剧烈程度超过某一最低限度或碰撞时相对动能在分子中心连接线方向上的分量$\frac{1}{2}\mu(W\cos\omega)^2\geqslant\epsilon$ 的双分子碰撞数的公式为

$$\begin{aligned}Z_{AB}^*(\epsilon)&=Z_{AB}^*(0)e^{-\epsilon/kT}\\&=\left\{N_A^* N_B^*\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\right\}e^{-\epsilon/kT}\ \text{碰撞(A}-\text{B)}\cdot\text{厘米}^{-3}\cdot\text{秒}^{-1}\end{aligned}$$

这样,我们可以得出,双分子反应的速度方程为

$$\begin{aligned}-\frac{dN_A^*}{dt}&=Z_{AB}^*(\epsilon)\\&=\left\{\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}e^{-\epsilon/kT}\right\}N_A^* N_B^*\ \text{分子}\cdot\text{厘米}^{-3}\cdot\text{秒}^{-1}\end{aligned}$$

而双分子反应的速度常数为

$$k_{N^*}=Z_{AB}(\epsilon)=\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}e^{-\epsilon/kT}\ \text{分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

将这个结果与阿累尼乌斯方程对比后,我们不难得出,双分子反应的频率因子为

$$A_{N^*}=Z_{AB}(0)=h\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\text{碰撞(A}-\text{B)}\cdot\text{分子}^{-2}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

而活化能因子 $e^{-E_a/RT}$ 相当于上式中的因子 $e^{-\epsilon/kT}$.这样,我们不难指出,阿累尼乌斯方程中的指数前因子或频率因子代表单位体积气体中每一个分子对(A－B)在单位时间内发生碰撞的可几率,而活化能因子或指数因子代表有效碰撞数在全部碰撞数中所占的分数.从上式可见,反应的活化能为

$$E_a\simeq N_{\circ}\ \epsilon$$

从而活化能的物理意义当可不言而喻.

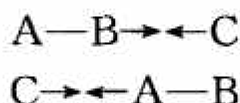
在分子碰撞理论中,我们把两个分子设想为没有内部结构和运动自由度的坚硬圆球,然后求算它们的碰撞数和有效碰撞数,等等.实际上,分子一般都是具有内部结构和运动自由度的粒子,而两个分子在接近到一定程度后进行的反应事件,也并不真像两个圆球所进行的碰撞事件那样简单,从而在求算碰撞数和有效碰撞数

时所需考虑的因素，也不会真像上面那么简单.

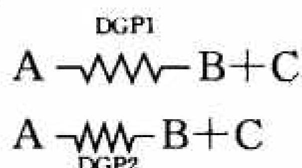
在两个比较复杂的分子所进行的反应中，有效的碰撞除须满足活化能的要求以外，还对分子在碰撞时的取向和相位等提出一系列要求. 例如，在反应



中，对导致分子转化的可能性来说，分子在碰撞时若采取下面的第一个取向显然要比第二个取向来得有利：



而当分子 A—B 和 C 在碰撞时，分子 A—B 要是能在下面的第一个振动相位中，显然要比第二个振动相位来得有利：



为了反映取向和相位等因素的影响，我们可以将阿累尼乌斯方程纳入下列形式中：

$$k_{N^{*}}=A_{N^{*}}\,e^{-\frac{E_a}{RT}}=\mathscr{R}Z_{AB}(\varepsilon)=\mathscr{R}Z_{AB}(0)e^{-\varepsilon/kT}$$

式中指数前因子 $A_{N^{*}}$ 已经分解成可几率因子 $\mathscr{R}$ 和频率因子 $Z_{AB}(0)$，而可几率因子又称空间因子，它表达了有效碰撞对分子的取向和相位等所提出的要求. 在两个复杂的多原子分子所进行的反应中，可几率因子可以减小到 $\mathscr{R}\simeq10^{-8}$. 因此，在不同的反应中，可几率因子的变化幅度很大，可以有好几个数量级. 但在分子碰撞理论的水平上，这个变化幅度很大的可几率因子，却是一个无法估计的因子. 这不能不说是碰撞理论的一个重大缺陷.

## § 20　基本过程的过渡状态理论

分子碰撞理论认为，两个分子接近到一定程度后所进行的反应事件是一个简单的碰撞事件. 在这个世纪的三十年代，量子理论开始对分子体系中电子运动的特征和规律有所阐明，人们对分子接近到一定程度时发生的情况，已经不是那么茫茫然了. 处理基本过程的过渡状态理论就应运而起[①]. 这个理论的起点是反应体系的位能面以及从其中得出的反应坐标和过渡状态等概念. 在这些概念的基础上，我们可以根据若干合理的假设为过渡状态理论引出速度常数的基本公式.

### 20-1　反应物系的位能面及其反应坐标和过渡状态

绝对反应速度理论的提出，得力于反应物系的位能面以及从而得出的反应坐

---

① Pelzer and Wigner, *Z. physik. Chem.*, **B15**, 445 (1932); Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935); Wynne-Jones and Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 492 (1935); Eyring, *Chem. Revs.*, **17**, 65 (1935); Evans and Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **13**, 875 (1935); Frost and Pearson, Kinetics and Mechanism (1961).

标和过渡状态等概念.现在我们要通过一个比较简单的反应物系来交代一下它的位能面以及反应坐标和过渡状态等概念.

在第四章的§9中,我们曾分析过一个双原子分子的运动.双原子分子的核运动的位能函数$\mathscr{V}(r)$是核间距离$r$的一个函数,约如图9-1中所示.而核间的作用力起源于成键价电子的活动.在双原子分子,特别是在$H_2$分子的场合中,我们可以根据量子理论从价电子的近似波函数把这样的位能函数相当可靠地计算出来.

现在我们可以考虑下面的反应物系:



$$A+B-C \rightarrow A-B+C$$

其中A,B和C各代表一个原子.这个反应物系的核运动的位能函数当采取下列形式:

$$\mathscr{V}=\mathscr{V}(r_{AB},r_{BC},r_{CA})$$

式中$r_{BC}$和$r_{CA}$各为原子A与B,B与C和C与A之间的距离.这样的位能函数主要是由原子A,B和C的电子和核等的作用所决定的.为了说明的简单和表达的方便,我们假设上述反应系为一直线系,即A,B和C原子只能在一个直线上活动.这样,我们不难给出

$$r_{CA}=r_{AB}+r_{BC}$$

从而上述位能函数当可写成$\mathscr{V}(r_{AB},r_{BC})$.

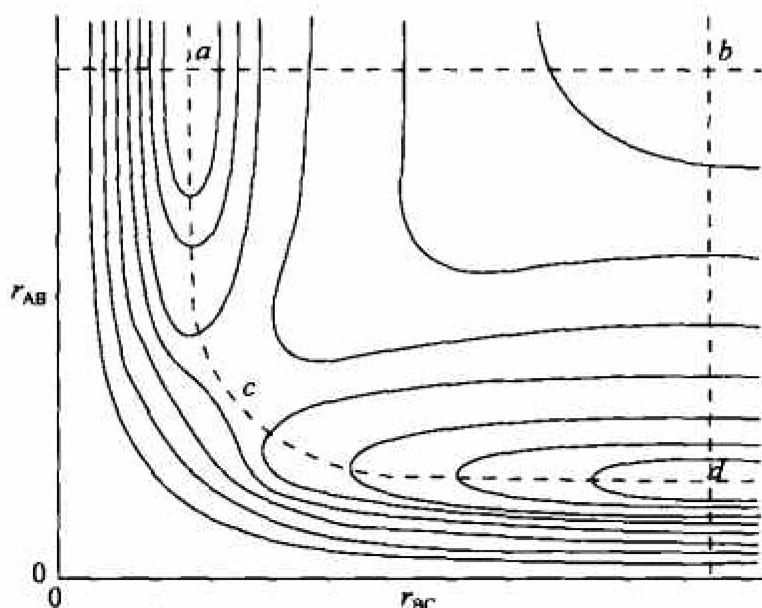



图 20-1　直线反应物系的位能面及其反应坐标和过渡状态

图20-1示出上述直线反应物系的位能面,图中利用位能函数$\mathscr{V}(r_{AB},r_{BC})$的一个个等高线把位能面显示出来了.对一个具体的反应物系来说,量子理论以及它应用于双原子分子问题所得的一些成果,在原则上是可以帮助我们得出近似的位能面的.但在实践中,除了一些极为简单的反应物系以外,这样的计算一般是并不得心应手的.在这里,计算反应物系位能面的原理和方法将一并从略,但反应物系的位能面以及它的反应坐标和过渡状态等概念却是需要集中介绍的重点.

在图20-1中,位于深谷中的$a$点相当于反应体系的初态(A+B—C),而位于

另一深谷中的 $d$ 点代表它的终态(A－B＋C).位于高原上的 $b$ 点位能很高,它代表一个不稳定的状态(A＋B＋C),而位于两个深谷之间的马鞍形地区上的 $c$ 点代表反应物系的过渡状态(A…B…C).从这个图中可见,反应物系从 $a$ 点代表的初态(A＋B－C)到达 $d$ 点代表的终态(A－B＋C)时,如从能量的角度来衡量,当以图中虚线示出的路线为反应的捷径,即沿 $a$ 点附近的深谷攀登 $c$ 点附近的马鞍形地区,然后再直下 $d$ 点附近的深谷.实际上,反应物系也的确是大体上沿着这个捷径

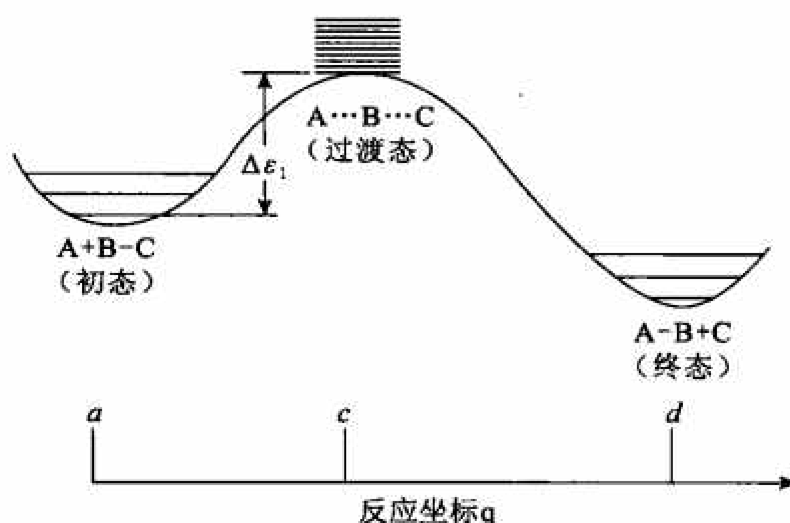



图 20-2　反应体系(A＋B－C)的位能函数沿反应坐标变化的情况

来完成它的反应的,而且也只能是这样.图 20-2 中示出位能函数沿反应捷径 $acd$ 变化的情况.而捷径 $acd$ 作为一个线度,可以看成反应物系的反应坐标轴,而在反应进程中反应物系中的三个核是沿着反应坐标轴和顺着反应坐标值 q 上增的方向前进的,而反应物系的反应坐标值 q 显然取决于反应物系的核间距离 $r_{AB}$ 和 $r_{BC}$ 的值,即 $q=q(r_{AB},r_{BC})$.图 20-2 示出反应物系的位能函数沿反应坐标轴变化的情况.从图 20-2 中可见,反应物系从 $a$ 点代表的初态,通过 $c$ 点代表的过渡状态走向 $d$ 点代表的终态时,是必需攀登 $c$ 点附近的马鞍形地区的.反应物系既须从 $a$ 点附近的深谷攀登 $c$ 点附近的马鞍形地区,就一定会消耗动能.这个过程称为反应物系的活化,而 $c$ 点与 $a$ 点之间位能的差距称为反应或反应物系的活化能.在活化过程中,随着 $r_{AB}$ 的缩短,原子 A 既要不断挤近原子结合力已经饱和不能再提供不成对价电子的分子(B $\uparrow\downarrow$ C),就需要克服起源于自旋平行的电子之间的泡利(Pauli)推斥力,同时分子(B－C)中的化学键也会逐渐削弱以至瓦解,从而活化总是一个位能上升的过程.而当反应物系完成活化,既进入过渡状态(A…B…C)时,它的位能达到了马鞍的顶峰.我们一般称这时的反应物系为活化络合体.从这里开始,原子 A 与 B 之间逐渐形成了化学键,而原子 B 与 C 之间的结合早已趋于瓦解,位能随着逐渐下降,最后进入反应物系的终态(A－B＋C).

在反应物系的位能图中,我们也可进一步想见当原子 A 和双原子分子(B－C)碰撞时,它们的对向平动与分子(B－C)中振动递变的情况.我们说,反应物系中的三个核沿了反应坐标轴前进,并不等于说,它们规规矩矩地沿着图 20-1 中的虚线

前进，而多少有点像是沿着图 20-3 中的虚线前进. 左方图中的虚线表示在一个无效的碰撞中，反应物系未能越过马鞍形地区，而只是把平动能化成了分子(B—C)的振动能.

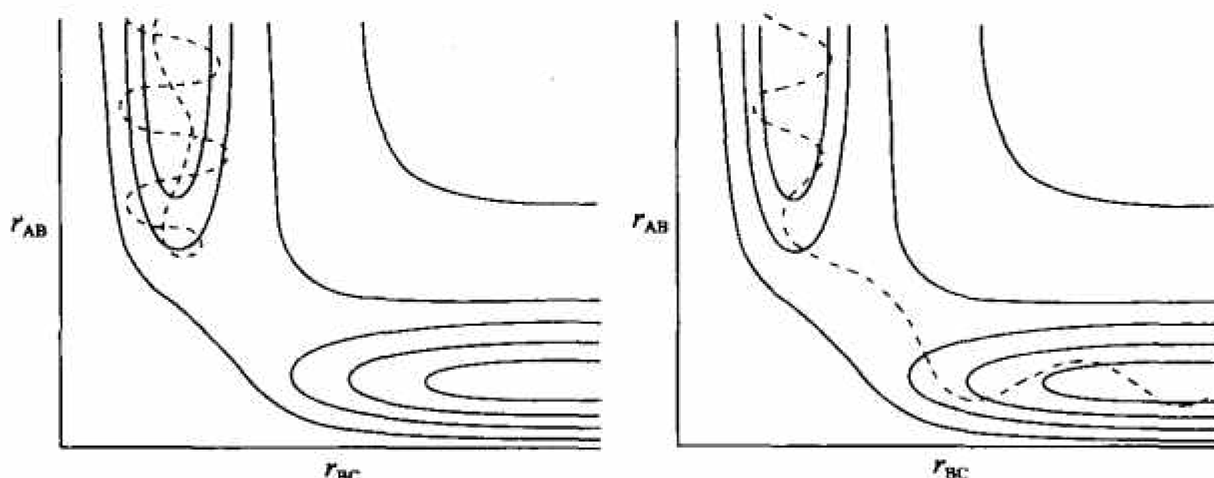



图 20-3　反应物系中原子 A 与分子(B—C)的碰撞

综上所述，在反应物系的位能面中，我们可以看到，它的初态和终态相当于两个深谷区域，而从反应物系的初态到终态，就能量的需要来说，存在着一个捷径. 在这个反应的捷径上，反应物系从初态走向过渡状态是反应物系的活化过程，而反应物系沿了反应捷径从初态经由过渡状态进入终态，相当于反应物系中的三个核沿着反应坐标轴前进.

从上面的实例中可以看到，如果我们真能根据量子理论把一个反应物系的位能面计算出来的话，那么我们就可以根据这个位能面得出反应物系的核在反应进程中据以运动的反应坐标轴、活化络合体的立体构型以及反应的活化能，等等. 下面我们将看到，在这些结果的基础上，我们完全可以根据统计理论，有点象计算化学反应的平衡常数那样，来计算基本过程的速度常数. 这里指出了绝对地计算一个反应的速度常数的可能性，而有关的原理和理论称为绝对反应速度理论. 这个理论一般却称为过渡状态理论.

## 20-2　过渡状态理论的基本假设及其速度常数公式

前面给出反应物系 A+B—C→A—B+C 的位能面，而从这个位能面中可以看到，在反应物系从初态到终态的反应进程中，反应物分子应先活化成处在过渡状态中的活化络合体，然后再瓦解成为生成物分子. 这个结果可以推广到其他反应物系. 这是过渡状态理论的第一个基本假设.

现在考虑反应物系



$$aA+bB+\cdots \rightleftharpoons X \rightarrow cC+dD+\cdots,$$

其中 X 代表活化络合体.

在过渡状态理论中，我们进一步假设，反应物($aA+bB+\cdots$)与活化络合体 X

之间一直是达成热力学平衡的，即在反应气体中反应物和活化络合体的浓度之间一直存在着下列关系：

$$K_{N^*}=\frac{N_X^*}{(N_A^*)^a(N_B^*)^b\cdots}$$

式中浓度 $N^*$ 代表单位体积或一个立方厘米中的分子数. 这个假设要求，形成活化络合体分子的速度要比它们分解为生成物分子的速度快得多，从而活化络合体分子的浓度可以始终维持在平衡浓度上.

过渡状态理论的第三个基本假设是活化络合体 X 会按一定的速度分解为生成物($c$C$+d$D$+\cdots$)，即单位体积中的 $N_X^*$ 个活化络合体分子在单位时间内会有

$$N_X^*\times\mathscr{g}$$

个分子分解为生成物分子. 换言之，活化络合体分子 X 的平均寿命为$\bar{\tau}=1/\mathscr{g}$. 这个假设的根据是这样. 从图 20-2 中可见，反应物系沿着反应坐标轴在越过马鞍形顶峰附近的窄小区域时，那里的位能曲线是平坦的，从而在这个区域中反应坐标所代表的一个运动自由度实际上是一个平动自由度. 反应物系既在马鞍形区域中执行平动，它就会以一定的速度，即平动的等速沿反应坐标越过马鞍形区域和进入反应终态.

根据以上的假设，我们可以为反应



给出速度方程

$$-\frac{1}{a}\cdot\frac{\mathrm{d}N_A^*}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{b}\cdot\frac{\mathrm{d}N_B^*}{\mathrm{d}t}=\cdots=k_{N^*}(N_A^*)^a(N_B^*)^b\cdots=N_X^*\times\mathscr{g}$$

从而可以得出速度常数

$$k_{N^*}=\frac{N_X^*}{(N_A^*)^a(N_B^*)^b\cdots}\times\mathscr{g}=K_{N^*}\times\mathscr{g}$$

下面我们要交代求算 $K_{N^*}$ 和 $\mathscr{g}$ 的方法，最后为过渡状态理论引出速度常数的基本公式.

现在先来谈谈如何计算反应物($a$A$+b$B$+\cdots$)与活化络合体 X 之间的平衡常数 $K_{N^*}$.

根据第五章的 § 15 中的原理和公式，我们可为反应



给出

$$\frac{N_X}{N_A^aN_B^b\cdots}=\frac{Q_X}{Q_A^aQ_B^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\epsilon_1}{kT}}$$

式中 $N_A,N_B,\cdots$和 $N_X$ 是体积为 $V$ 的反应容器中分子 A,B,⋯和 X 的数目，而 $Q_A$, $Q_B$,⋯和 $Q_X$ 为平动于体积为 $V$ 的容器中的分子，A,B,⋯和 X 的配分函数. 在给出

这些配分函数时能量标度的零点一律取在每一种分子自己的基态能级上，而 $\Delta\varepsilon_1$ 为基态的 X 分子与基态的 $(aA+bB+\cdots)$ 分子之间的能量差距，约如图 20-2 中所示. 实际上，阿累尼乌斯方程中的活化能 $E_a$ 相当于这里的 $N_0\Delta\varepsilon_1$. 这样，我们希望得出的平衡常数为

$$K_{N^*}=\frac{N_X^*}{(N_A^*)^a(N_B^*)^b\cdots}=\frac{\left(\frac{N_X}{V}\right)}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^a\left(\frac{N_B}{V}\right)^b\cdots}$$

$$=\frac{\left(\frac{Q_X}{V}\right)}{\left(\frac{Q_A}{V}\right)^a\left(\frac{Q_B}{V}\right)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}=\frac{Q_X^*}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

式中配分函数 $Q^*$ 或 $\left(\frac{Q}{V}\right)$ 是分子在单位体积中时的配分函数，它可展开如下：

$$Q^*=\left(\frac{Q}{V}\right)=\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]Q_I$$

其中 $Q_I$ 代表分子的配分函数 $Q$ 中平动因子 $Q_{Tr}$ 以外的全部因子，一般称为分子的内部运动配分函数.

分子的内部运动不外乎它的转动和振动等. 在第四章 §10 中曾指出，一个含有 $n$ 个原子的分子共有 $3n$ 个运动自由度，其中有三个是平动自由度，三个是转动自由度，其余的 $(3n-6)$ 个是振动自由度. 如果是一个直线形分子时，有一个转动自由度变成了振动自由度. 现设与每一个平动、转动和振动自由度相应的配分函数因子为 $f_{Tr}$，$f_R$ 和 $f_V$，则 $n$ 原子分子的配分函数可表达为

$$Q=(f_{Tr})^3(f_R)^3(f_V)^{3n-6}$$

以后我们还将回来应用这个结果. 在这里，我们倒要对活化络合体分子 X 的内部运动分析一下. 现设分子 X 含有 $n$ 个原子，也正是反应物系 $(aA+bB+\cdots)$ 所含有的 $n$ 个原子，则它的内部运动当有 $(3n-3)$ 个自由度，其中有三个转动自由度，并有 $(3n-6)$ 个振动自由度. 活化络合体分子的立体构型要从位能面中得出，如果它具有直线构型时，它的一个转动自由度将转化为一个振动自由度. 这个暂且不去确定. 而对活化络合体分子 X 来说，值得注视，在 $(3n-6)$ 或 $(3n-5)$ 个振动自由度中，有一个自由度已经蜕化成为平动自由度.

图 20-2 中示出一个反应物系在反应进程中沿反应坐标轴前进时位能函数递变的情况. 在反应物系中，沿反应坐标轴前进的运动相当于它的一个运动自由度. 这是一个怎样的运动自由度呢？当反应物系登上马鞍形区域时，整个体系成为活化络合体分子 X. 从图中可见，在这个不大的区域中，反应物系的位能曲线是平坦的. 因此，对活化络合体分子 X 来说，通过反应坐标表达的那个运动自由度基本上是一个平动自由度. 现设马鞍形区域的宽度，即活化络合体沿反应坐标轴存在的范

围为 $\delta$，则这个平动自由度相当于长度为 $\delta$ 的单维箱中平动子的平动自由度. 对应于这个平动自由度，活化络合体分子 X 的配分函数应该包含因子

$$\left[\delta\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{X}}^{\neq} kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

式中 $m_{\mathrm{X}}^{\neq}$ 为活化络合体分子 X 的有效质量. 活化络合体的这个平动自由度是它的一个内部运动自由度，而且是由它的一个振动自由度蜕化出来的. 道理是这样：反应坐标只涉及分子内部的核间距离，从而只涉及它的振动，而与它整个分子的平动和转动无关. 这样，活化络合体分子 X 的配分函数可以写成

$$Q_{\mathrm{X}} = Q_{\mathrm{X}}^{\neq}\left[\delta\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{X}}^{\neq} kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

而式中

$$Q_{\mathrm{X}}^{\neq} = (f_{\mathrm{Tr}}^{3} f_{\mathrm{R}}^{3} f_{\mathrm{V}}^{3n-7})_{\mathrm{X}}$$

活化络合体分子 X 沿反应坐标轴存在的范围 $\delta$ 和它的有效质量 $m_{\mathrm{X}}^{\neq}$ 都是不容易确定的物理量，但在下面将看到，它们都会在得出最后的基本公式之前消去. 图20-2中示出了活化络合体分子的单维平动箱和平动能级.

最后，我们可以为活化络合体分子 X 给出它在单位体积中时的配分函数如下：

$$Q_{\mathrm{X}}^{*} = (Q_{\mathrm{X}}^{*})^{\neq}\left[\delta\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{X}}^{\neq} kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

式中要特别注意 $(Q_{\mathrm{X}}^{*})^{\neq}$ 所代表的函数，它是活化络合体分子当反应坐标 q 代表的运动自由度被冻结后的配分函数. 这样，反应



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \cdots \rightleftharpoons \mathrm{X}$$

的平衡常数为

$$K_{N^*} = \frac{(Q_{\mathrm{X}}^{*})^{\neq}}{(Q_{\mathrm{A}}^{*})^{a}(Q_{\mathrm{B}}^{*})^{b}\cdots}\left[\delta\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{X}}^{\neq} kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

那么，决定活化络合体分子 X 的平均寿命以及分解为生成物分子 $(c\mathrm{C}+d\mathrm{D}+\cdots)$ 的速度的因子 $\wp$ 又当如何求算呢？

在图 20-2 中假设，反应气体中活化络合体分子 X 分解为生成物分子 $(c\mathrm{C}+d\mathrm{D}+\cdots)$ 的速度决定于每秒钟内越过马鞍形区域的 X 分子的数目，即每秒钟有多少个 X 分子越过这个区域，就有多少个分解成生成物分子 $(c\mathrm{C}+d\mathrm{D}+\cdots)$. 而单位体积中的 $N_{\mathrm{X}}^{*}$ 个 X 分子在单位时间内能有多少个完成路程 $\delta$ 的平动，就会有多少个攀越了马鞍形区域，从而就有多少个分解为生成物分子 $(c\mathrm{C}+d\mathrm{D}+\cdots)$. 当然，也有 X 分子在越过了马鞍形区域以后又退回来的，但暂不考虑这种情况.

现设活化络合体分子 X 沿反应坐标轴平动的平均速度为 $\bar{\mathrm{q}}$ 或 $\overline{\left(\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{d}t}\right)}$，则单位时

间内单位体积中共有 $N_X^*$ 个活化络合体分子(X)平均各平动了$\bar{\dot{q}}$厘米，相当于分子 X 的平均寿命为$\bar{\tau}=\frac{\delta}{\bar{\dot{q}}}$，即相当于单位时间内单位体积中平均有

$$\frac{N_X^* \times \bar{\dot{q}}}{\delta}$$

个 X 分子完成了路程 $\delta$ 的平动和越过了马鞍形区域以及分解成生成物分子($c$C+$d$D+…). 这样，我们可以得出，单位体积反应气体中活化络合体分子的分解速度为

$$N_X^* \times \mathscr{g} = \frac{N_X^* \times \bar{\dot{q}}}{\delta}$$

从而得出待求的因子

$$\mathscr{g} = \frac{\bar{\dot{q}}}{\delta}$$

现在我们要回来考虑一个长度为 $\delta$ 的单维箱中的平动子，求算它在温度 $T$°K 下的平均速度$\bar{\dot{q}}$. 在 $N$ 个这样的平动子组成的体系中，速度分布在间隔 $\dot{q} \rightarrow \dot{q}+d\dot{q}$ 内的平动子数当为

$$n(\dot{q})d\dot{q} = n(p)dp = \frac{N}{Q}\left[\frac{1}{h}\int_0^\delta dq \cdot dp\right]e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

$$= \frac{N\delta}{Qh}e^{-\frac{p^2}{2mkT}}dp = \frac{N\delta}{Qh}e^{-\frac{m\dot{q}^2}{2kT}}m\,d\dot{q}$$

式中的配分函数

$$Q = \delta\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

从而得出速度分布函数为

$$n(\dot{q}) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{m\dot{q}^2}{2kT}}$$

根据这个分布函数，我们可以得出，单维平动子的平均速度为

$$\bar{\dot{q}} = \frac{1}{N}\int_0^\infty \dot{q} \cdot n(\dot{q})d\dot{q} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

根据这个结果，我们最后终于得出

$$\mathscr{g} = \frac{\dot{q}}{\delta} = \frac{1}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi m_X^{\neq}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

现在我们可以把求算平衡常数 $K_{N^*}$ 和因子 $\mathscr{g}$ 的结果结合在一起，得出反应



$$a\text{A}+b\text{B}+\cdots \rightleftharpoons \text{X} \rightarrow c\text{C}+d\text{D}+\cdots$$

的速度常数为

$$k_{N^*}=K_{N^*}\times g=\left\{\frac{(Q_X^*)^{\neq}}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}\left[\delta\left(\frac{2\pi m_X^{\neq}kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}\right\}$$

$$=\left\{\frac{1}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi m_X^{\neq}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}=\left(\frac{kT}{h}\right)\left[\frac{(Q_X^*)^{\neq}}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}\right]$$

式中很难确定的因子 $\delta$ 和 $m_X^{\neq}$ 已经消去.

上面得出的公式

$$k_{N^*}=\left(\frac{kT}{h}\right)\left[\frac{(Q_X^*)^{\neq}}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}\right]$$

是过渡状态理论的基本公式. 过渡状态理论考察反应速度问题，都是从这个基本公式出发的. 在这个基本公式中，因子 $\left(\frac{kT}{h}\right)$ 具有频率的量纲，一般称为通用频率因子，它并不因反应体系而不同. 而因子 $\frac{(Q_X^*)^{\neq}}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}$ 和 $e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$，至少在原则上，都可以根据反应物系的位能面计算出来，而位能面本身，至少在原则上，也是可以根据量子理论计算出来的. 因此，根据上面的基本公式，过渡状态理论，至少在原则上，已经为绝对地计算基本过程速度常数的工作，指出了可能性和途径. 过渡状态理论之所以称为绝对反应速度理论，根据也在这里.

### 20-3　活化焓和活化熵

现在我们还要介绍几个有关的术语. 在上面引出的基本公式中，通用频率因子 $\left(\frac{kT}{h}\right)$ 后面的因子有点像一个平衡常数，我们可以不妨用记号 $K_{N^*}^{\neq}$ 来代表它，即定义

$$K_{N^*}^{\neq}=\frac{(Q_X^*)^{\neq}}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

这样，上面的基本公式可写成

$$k_{N^*}=\left(\frac{kT}{h}\right)K_{N^*}^{\neq}$$

现在我们可以考虑速度方程

$$-a\frac{dc_A}{dt}=k_c c_A^a c_B^b\cdots$$

和

$$-a\frac{dP_A}{dt}=k_P P_A^a P_B^b\cdots$$

并得出速度常数公式

$$k_c=\left(\frac{kT}{h}\right)K_c^{\neq}$$

$$k_P=\left(\frac{kT}{h}\right)K_P^{\neq}$$

式中

$$K_c^{\neq}=\frac{\left(\frac{Q_X^*}{N_o}\right)^{\neq}}{\left(\frac{Q_A^*}{N_o}\right)^a\left(\frac{Q_B^*}{N_o}\right)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

$$K_P^{\neq}=\frac{\left(\frac{Q_X^{\circ}}{N_o}\right)^{\neq}}{\left(\frac{Q_A^{\circ}}{N_o}\right)^a\left(\frac{Q_B^{\circ}}{N_o}\right)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

假借化学热力学公式的形式，我们可以定义标准活化自由焓为

$$\Delta F^{\neq}=-RT\ln K^{\neq}$$

并定义标准活化焓为

$$\Delta H^{\neq}=RT^2\frac{\partial\ln K^{\neq}}{\partial T}$$

假借热力学公式

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S$$

我们可以进一步定义标准活化熵为

$$\Delta S^{\neq}=\frac{\Delta H^{\neq}-\Delta F^{\neq}}{T}=R\frac{\partial(T\ln K^{\neq})}{\partial T}$$

最后，我们可以通过标准活化焓和活化熵将速度常数的基本公式表达如下：

$$k_1=\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}$$

式中 $k_r$ 是代表 $k_{N^*}$，$k_c$ 和 $k_P$ 等以不同单位表达出来的速度常数的通用记号.

在讨论气体反应时，我们一般把标准活化焓明确地定义为

$$\Delta H^{\neq}=RT^2\frac{\partial\ln K_P^{\neq}}{\partial T}$$

而在阿累尼乌斯方程中，实验活化能定义为

$$E_a=RT^2\frac{\partial\ln k_c}{\partial T}$$

而从前面的公式中，可以得出

$$k_c=\left(\frac{kT}{h}\right)K_c^{\neq}=\left(\frac{kT}{h}\right)K_P^{\neq}(RT)^{(a+b+\cdots-1)}$$

从而得出

$$E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k_c}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \ln K_P^{\neq}}{\partial T} + (a+b+\cdots)RT$$

$$= \Delta H^{\neq} + (a+b+\cdots)RT$$

这样，气体反应的标准活化焓为

$$\Delta H^{\neq} = E_a - (a+b+\cdots)RT$$

式中$(a+b+\cdots)$为反应的分子数. 根据这个结果，气体反应的速度常数当为

$$k_r = \left(\frac{kT}{h}\right)\left[e^{(a+b+\cdots)}\right] e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中标准活化熵为

$$\Delta S^{\neq} = R \frac{\partial (T \ln K^{\neq})}{\partial T}$$

在表达速度常数 $k_c$，$k_{N^*}$ 和 $k_P$ 时，上式中的标准活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 分别为

$$\Delta S_c^{\neq} = R \frac{\partial (T \ln K_c^{\neq})}{\partial T}$$

$$\Delta S_{N^*}^{\neq} = R \frac{\partial (T \ln K_{N^*}^{\neq})}{\partial T}$$

$$\Delta S_P^{\neq} = R \frac{\partial (T \ln K_P^{\neq})}{\partial T}$$

这样，不同的浓度单位所产生的差异已经集中到活化熵因子中了.

## § 21 双分子、三分子和单分子气体反应

前面已经交待了分子碰撞理论和过渡状态理论的要点和基本公式. 现在我们将应用这两个理论来处理一系列双分子、三分子和单分子气体反应的速度问题. 在这里，我们将看到这两个理论之间的联系、差别以及相互补充的情况.

### 21-1 双分子反应

在本章 § 19 中，我们可以从分子碰撞理论中得出双分子反应的速度常数公式

$$k_{N^*} = A_{N^*} e^{-\frac{E_a}{RT}} = Z_{AB}(0) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

式中

$$Z_{AB}(0) = h\sigma_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

经过实验测定结果的检验，这个公式应用于两个简单的分子所进行的双分子反应时，一般都能给出比较满意的结果. 而在处理两个比较复杂的分子所进行的双分子反应时，这个公式还应该容纳一个可几率因子 $p$，即

$$k_{N^*} = pZ_{AB}(0) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

前面已经指出，可几率因子的变化幅度很大，可以小到 $p \simeq 10^{-8}$，而且在分子碰撞理论的水平上，我们还无法估计这个能使速度常数改变好几个数量级的因子.

根据本章的 § 20 中得出的过渡状态理论基本公式，我们可为双分子反应



$$\mathrm{A+B \rightleftharpoons X \rightarrow C+D}$$

给出速度常数公式

$$k_{N^*} = \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{(Q_{\mathrm{X}}^*)^{\neq}}{(Q_{\mathrm{A}}^*)(Q_{\mathrm{B}}^*)}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

现在我们要围绕双分子反应来联系和对比分子碰撞理论和过渡状态理论.

前面谈到，分子碰撞理论在处理简单分子间的双分子反应时，会给出满意的结果. 而从理论来考查，当反应物分子简单到成为两个单原子分子时，两个分子的碰撞就越来越接近于两个坚硬圆球的碰撞，而碰撞理论就应该成为一个越来越可靠的理论了. 如果过渡状态理论真要比碰撞理论深入而全面的话，它应该在双分子反应的这个极限场合中还原成为碰撞理论. 下面我们将看到，实际上也的确是这样.

现在考虑单原子分子 A 和 B 参与的双分子反应



$$\mathrm{A+B \rightleftharpoons [A\cdots B] \rightarrow A—B}$$

过渡状态理论当为这个反应给出

$$\begin{aligned} k_{N^*} &= \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{(Q_{\mathrm{A\cdots B}}^*)^{\neq}}{Q_{\mathrm{A}}^* Q_{\mathrm{B}}^*}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \\ &= \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{\left(\frac{2\pi m_{(\mathrm{A\cdots B})}kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 I_{(\mathrm{A\cdots B})}kT}{h^2}\right)}{\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{B}}kT}{h^2}\right)^{3/2}}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \end{aligned}$$

式中活化络合体分子(A…B)的质量 $m_{(\mathrm{A\cdots B})}=m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}$，而(A…B)的核间距离可看成单原子分子的平均碰撞直径 $\sigma_{\mathrm{AB}}$，则它的转动惯量当为

$$I_{\mathrm{A\cdots B}}=\sigma_{\mathrm{AB}}^2 \cdot \frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}}=\mu\sigma_{\mathrm{AB}}^2$$

现将这些结果代入前面的速度常数公式中，我们可以得出

$$\begin{aligned} k_{N^*} &= \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{\left[\frac{2\pi(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})kT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}}\left[\frac{8\pi^2(\mu\sigma_{\mathrm{AB}}^2)kT}{h^2}\right]}{\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{B}}kT}{h^2}\right)^{3/2}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \\ &= \left[\sigma_{\mathrm{AB}}^2\sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}}\right]\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} = Z_{\mathrm{AB}}(0)\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \end{aligned}$$

这个结果说明，过渡状态理论至少没有丢掉碰撞理论中所包含的具有积极意义的那一部分内容. 但在这里必须指出，上面处理的目的主要在于联系和沟通这两个理论，至于在真正求算原子复合反应的速度常数时，我们还须考虑新生成的双原子分子能不能及时排散它的结合能等问题. 在后面讨论三分子反应时，我们将再回来讨

论这个问题.

那么,过渡状态理论比起碰撞理论来,究竟又有什么独到之处呢?

过渡状态理论的优点在于它把反应分子并不看成一个个坚硬的圆球,而把它们看成具有内部结构和内部运动自由度的分子.当然,这样的看法对实际又接近了一步.为了说明这一点,我们可以考虑多原子分子A和B所进行的双分子反应.

现设非直线型的多原子分子A和B各含有$n_A$和$n_B$个原子,它们在分子反应中形成的活化络合体分子X当含有$(n_A+n_B)$个原子.根据过渡状态理论的基本公式,并考虑分子的各个运动自由度,我们可为双分子反应



$$A+B \rightleftharpoons X \rightarrow C+D$$

估计速度常数如下:

$$\begin{aligned} k_{N^*} &= \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{(Q_X^*)^{\neq}}{Q_A^* Q_B^*}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \\ &\doteq \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{f_{Tr}^3 f_R^3 f_V^{[3(n_A+n_B)-7]}}{(f_{Tr}^3 f_R^3 f_V^{3n_A-6})(f_{Tr}^3 f_R^3 f_V^{3n_B-6})}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \\ &= \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_V^5}{f_{Tr}^3 f_R^3}\right)e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \end{aligned}$$

而若分子A和B是单原子分子时,我们可以估计速度常数如下:

$$k_{N^*} = \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{f_{Tr}^3 f_R^2}{f_{Tr}^3 f_{Tr}^3}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} = \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_R^2}{f_{Tr}^3}\right)e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

式中的指数前因子实际上相当于分子碰撞理论公式中的频率因子,即

$$Z_{AB}(0) = \sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

而在前面的公式中,指数前因子$\left[\left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_V^5}{f_{Tr}^3 f_R^3}\right)\right]$相当于碰撞理论公式中的$A_{N^*}$或$pZ_{AB}(0)$.对比这两个公式中的指数前因子后,我们可以得出,可几率因子当为

$$p = \frac{\left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_V^5}{f_{Tr}^3 f_R^3}\right)}{\left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_R^2}{f_{Tr}^3}\right)} = \left(\frac{f_V}{f_R}\right)^5$$

我们不难估计,在一般温度等情况下,$f_V$和$f_R$的值各为

$$f_V \simeq 1$$
$$f_R \simeq 10^1 - 10^2$$

从而得出

$$\frac{f_V}{f_R} = 10^{-1} - 10^{-2}$$

根据这个估计,非直线型多原子分子A和B在双分子反应中的可几率因子当为



$$p=10^{-5}-10^{-10}$$

这个处理给出的结果是十分合理的，同时对可几率因子的来源也已有所揭示.

现在我们要围绕双分子反应



$$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$$

来进一步处理反应速度问题. 不论从实验测定和理论处理来说，这是研究得比较多和了解得比较深入的一个双分子反应.

波顿斯坦①为这个反应测定了可靠的反应速度数据，确定这个反应是一个二级反应，反应的活化能 $E_a$ 为 40.0 千卡，并给出各个温度下的速度常数. 例如，在 700°K，速度常数为

$$k_c=64.2 \text{ 克分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

假设 $H_2$ 和 $I_2$ 分子的平均碰撞直径 $\sigma_{AB}$ 为 $2\times10^{-8}$ 厘米，这个反应的频率因子当为

$$Z_{AB}(0)=\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}=1.30\times10^{-11}T^{\frac{1}{2}}\text{分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

根据活化能的实验值，可以求算 700°K 下的速度常数，得出

$$k_{N'}=Z_{AB}(0)e^{-\frac{E_a}{RT}}=1.30\times10^{-22}\text{分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

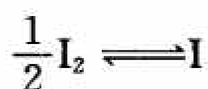
而以克分子为单位计算的速度常数为

$$k_c=78.3 \text{ 克分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

绝对反应速度理论也曾对这个反应进行了处理②. 根据量子理论和有关的近似方法，曾估计了这个反应物系的位能面以及按不同途径进行反应时所需的活化能. 计算方法和结果都比较粗略，反应捷径给出的活化能要比实验值高了 10 千卡，但似乎可以确定，如果反应物系按双分子过程

$$H_2+I_2 \rightleftharpoons [H_2I_2]\rightarrow 2HI$$

进行反应时约需活化能 40 千卡的话，则若按反应 $H_2+Br_2\rightarrow 2HBr$ 式的原子机制



$$\frac{1}{2}I_2 \rightleftharpoons I$$



$$I+H_2\rightarrow HI+H$$



$$H+I_2\rightarrow HI+I$$



$$H+HI\rightarrow H_2+I$$

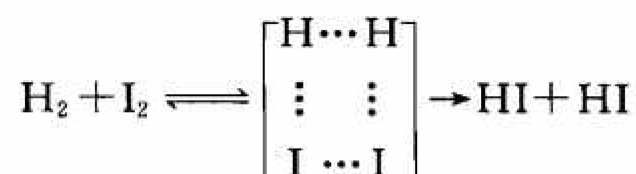
进行时，活化能的要求会增高到 60 千卡上下. 在上述原子机制中，第一和第二步各需要 17 和 40 千卡的活化能，即总共需要 57 千卡的活化能. 这样，在碘分子和氢分子的反应中，原子机制比起简单的双分子过程来，是一条费力而费时的弯路. 而在氯分子或溴分子和氢分子的反应中，情况就与此相反了.

---

① Bodenstein, *Z. physik. Chem.*, **29**, 295(1899).

② Wheeler, Topley and Eyring, *J. Chem. phys.*, **4**, 178(1936).

根据过渡状态理论的基本公式，我们可为双分子反应



给出速度常数如下：

$$k_{N^*} = \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{(Q^*_{H_2I_2})^{\neq}}{Q^*_{H_2}Q^*_{I_2}}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

式中分子的配分函数为

$$Q^*_{H_2} = \left(\frac{2\pi m_{H_2}kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 I_{H_2}kT}{2h^2}\right)\left(\frac{1}{1-e^{-h\nu_{H_2}/kT}}\right)$$

$$Q^*_{I_2} = \left(\frac{2\pi m_{I_2}kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 I_{I_2}kT}{2h^2}\right)\left(\frac{1}{1-e^{-h\nu_{I_2}/kT}}\right)$$

$$Q^*_{H_2I_2} = \left(\frac{2\pi m_{H_2I_2}kT}{h^2}\right)^{3/2}\left[\frac{\sqrt{\pi}(8\pi^2kT)^{3/2}(I_AI_BI_C)^{\frac{1}{2}}}{4h^3}\right]\cdot\prod_{i=1}^{5}(1-e^{-h(\nu_i)_{H_2I_2}/kT})^{-1}$$

对 $H_2$ 和 $I_2$ 分子来说，配分函数的计算并不困难. 而对活化络合体分子来说，既然还不能得出立体构型和振动频率的实验数据，配分函数的计算工作只能在一系列合理的估计和假设的基础上进行. 经过适当的调节，我们可使上式在 700°K 给出 $k_c$ =64.2 克分子$^{-1}$ · 厘米$^3$ · 秒$^{-1}$，并在 575°K 和 781°K 分别给出 $k_c$＝0.132(0.245) 和 1,340(950)克分子$^{-1}$ · 厘米$^3$ · 秒$^{-1}$，括号中的数值是相应的实验值.

从上面的情况可见，即使对这样一个比较简单的双分子反应来说，所谓根据量子理论绝对地计算反应的速度常数，也往往是一个在原则上似乎可能，而在实践中却很难认真贯彻的研究方向.

但如果我们对反应速度的理论采取比较现实的态度，我们应当不难发觉，已经考虑到分子内部运动自由度的过渡状态理论，在不少方面，毕竟是一个比碰撞理论稍胜一筹的反应速度理论.

## 21-2 三分子反应

已知的典型三级气体反应极为稀少，几乎都是一些有 NO 分子参与的反应和原子复合反应. 而奇分子 NO 参与的反应和原子复合反应的活化能一般都接近于零. 从分子碰撞理论的观点来看，三分子碰撞要比双分子碰撞的频率小得多，从而实际的三分子反应如果的确是只限于活化能很小的反应的话，也是不难理解的. 在气体反应中，分子数更大的元过程还没有发现过，估计这些元过程的频率因子太小，从而它们在与分子数较小的过程所进行的竞赛中，不能不处于劣势.

根据分子碰撞理论，我们可以对三分子过程速度常数的数量级有所估计. 我们可以假设三分子过程



$$\mathrm{A+B+C} \longrightarrow \text{生成物}$$

在下列碰撞过程中完成：



$$\mathrm{A+B} \rightleftharpoons \mathrm{A\cdots B}$$



$$\mathrm{A\cdots B+C} \longrightarrow \text{生成物}$$

换言之，三分子碰撞事件不妨看成分子 C 与碰撞中的一对分子 A 和 B，即碰撞络合体(A…B)相碰撞. 在反应气体中，单位体积中碰撞络合体(A…B)的数目当为

$$N^*_{\mathrm{A\cdots B}} = Z^*_{\mathrm{AB}}\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}} = (Z_{\mathrm{AB}}\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}})N^*_{\mathrm{A}}N^*_{\mathrm{B}}$$

式中$\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}}$为碰撞络合体的平均寿命，而 $Z_{\mathrm{AB}}$为 A 和 B 分子碰撞的频率因子，即

$$Z_{\mathrm{AB}} = \sigma^2_{\mathrm{AB}}\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_{\mathrm{A}}}+\frac{1}{M_{\mathrm{B}}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \text{碰撞(A—B)·分子}^{-2}\text{·厘米}^3\text{·秒}^{-1}$$

在反应气体的单位体积中，每秒钟发生的碰撞事件



$$\mathrm{A\cdots B+C} \longrightarrow \text{生成物}$$

的数目为

$$Z^*_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}} = Z_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}}N^*_{\mathrm{A\cdots B}}N^*_{\mathrm{C}}$$

式中频率因子

$$Z_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}} = \sigma^2_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}}\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_{\mathrm{A\cdots B}}}-\frac{1}{M_{\mathrm{C}}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \text{碰撞[(A…B)—C]·分子}^{-2}\text{·厘米}^3\text{·秒}^{-1}$$

如果我们处理的是不需要活化的三分子反应，则反应速度为

$$-\frac{\mathrm{d}N^*_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = k_{N^*}N^*_{\mathrm{A}}N^*_{\mathrm{B}}N^*_{\mathrm{C}} = Z^*_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}}$$
$$= (Z_{\mathrm{AB}}Z_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}}\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}})N^*_{\mathrm{A}}N^*_{\mathrm{B}}N^*_{\mathrm{C}}$$

从而得出三分子反应的速度常数

$$k_{N^*} = Z_{\mathrm{AB}}Z_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}}\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}}\text{分子}^{-2}\text{·厘米}^6\text{·秒}^{-1}$$

式中 $Z_{\mathrm{AB}}$和 $Z_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}}$为双分子碰撞的频率因子，即

$$Z_{\mathrm{AB}}, Z_{(\mathrm{A\cdots B})\mathrm{C}} \simeq 10^{-11}T^{\frac{1}{2}}\text{碰撞·分子}^{-2}\text{·厘米}^3\text{·秒}^{-1}$$

而$\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}}$为碰撞络合体(A…B)的平均寿命，一般可以看成 A 和 B 分子在碰撞是新形成的 A…B 键的振动周期. 我们曾在前面谈过，一般分子中的键相当于一个弹力常数为 $f\sim10^6$ 达因·厘米$^{-1}$的弹簧，它的基本频率 $\nu\simeq10^{13}$秒$^{-1}$，从而振动周期 $\tau\simeq10^{-13}$秒. 因此，我们可以认为碰撞络合体(A…B)的平均寿命为

$$\bar{\tau}_{\mathrm{A\cdots B}} \simeq 10^{-13}\text{秒}$$

最后，得出三分子反应的速度常数为

$$k_{N^*} \simeq 10^{-35}T\text{ 分子}^{-2}\text{·厘米}^6\text{·秒}^{-1}$$

或

$$k_c \simeq 10^{13}T\text{ 克分子}^{-2}\text{·厘米}^6\text{·秒}^{-1}$$

根据过渡状态理论，三个单原子分子所进行的三分子反应



$$A+B+C \rightleftharpoons X \longrightarrow \text{生成物}$$

当给出速度常数

$$k_{N^*}=\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{Q_X^*}{Q_A^* Q_B^* Q_C^*}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \simeq \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{f_{Tr}^3 f_R^2 f_V^3}{f_{Tr}^3 f_{Tr}^3 f_{Tr}^3}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

在活化能 $E_a \simeq 0$ 的场合下，这个三分子反应的速度常数为

$$k_{N^*} \simeq \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{f_{Tr}^3 f_R^2 f_V^3}{f_{Tr}^3 f_{Tr}^3 f_{Tr}^3}=\left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_R^3 f_V^3}{f_{Tr}^6}\right)$$

$$\simeq (2.1\times 10^{10}T)\times(10^{-45}) \simeq 10^{-35}T \text{ 分子}^{-2}\cdot\text{厘米}^6\cdot\text{秒}^{-1}$$

上面得出的结果已在一系列原子复合反应速度常数的测定中取得验证. 前面也曾指出过，对原子 A 和 A 的复合反应来说，有效的碰撞，实际上不是一个双原子碰撞，而应该是一个三原子碰撞. 当原子 A 和 A 在碰撞中形成碰撞络合体(A…A)时，如果没有第三体把络合体(A…A)中过剩的振动能及时接收过来，络合体(A…A)一般将在 $10^{-13}$ 秒的周期内离解为原子 A 和 A，而过剩的振动能则转化为它们的平动能. 下面给出若干研究过的原子复合反应：



$$H+H+M \rightarrow H_2+M$$



$$Br+Br+M \rightarrow Br_2+M$$



$$I+I+M \rightarrow I_2+M$$

式中 M 代表作为第三体的惰性气体原子或一般分子. 这些反应的活化能都接近于零，而它们的速度常数也确为

$$k_c \simeq 10^{16} \text{克分子}^{-2}\cdot\text{厘米}^6\cdot\text{秒}^{-1}$$

前面谈到，原子 A 和 A 在双原子碰撞中接近到一定程度后，由于能量无法散失，它们不能复合为稳定的分子. 在图 21-1 中，虚线 $a \rightarrow b$ 和 $b \rightarrow a$ 示出了这个情况，而这个情况是由双原子反应物系位能面的特点所决定的，针对这种情况，我们可将速度常数公式写成

$$k_r=\kappa\left(\frac{kT}{h}\right)K^{\neq}$$

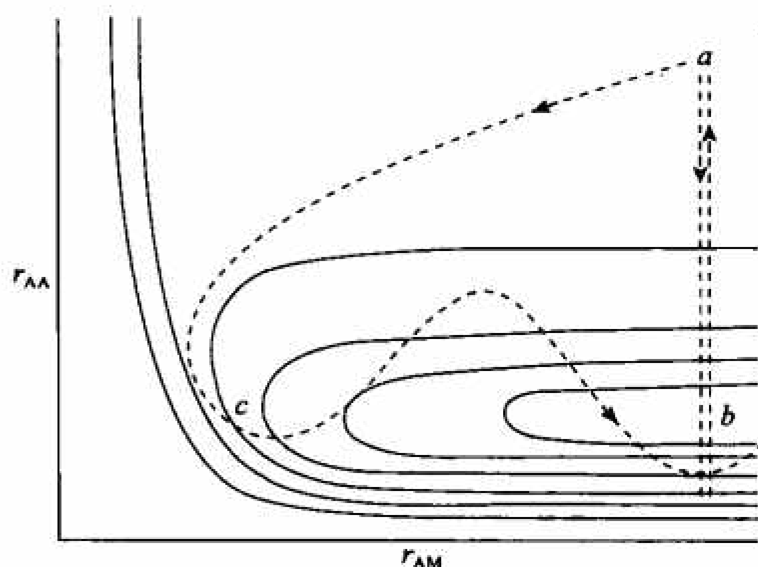
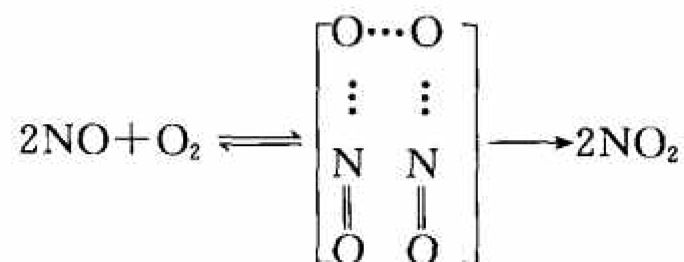



图 21-1　反应物系(A+A+M)的位能面

式中 $\kappa$ 称为穿透系数，代表反应物系越过势垒形成生成物的成功率. 在一般场合下穿透系数接近于 1，而在上述双原子复合反应中，则为零. 在图中还示出原子 A 和 A 以及第三体 M 在碰撞中按 $a \rightarrow c \rightarrow b$ 生成稳定的双原子分子 $A_2$ 的情况.

现在我们要扼要交待一下 NO 分子参与的一类三级反应.

反应 $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 的活化能为零，而它的速度常数 $k_c \simeq 10^9$ 克分子$^{-2}$·厘米$^6$·秒$^{-1}$，而且这个速度常数随温度的上升而递减. 从分子碰撞理论出发，很难阐明这些结果. 参与这个反应的分子既是具有内部运动自由度的 NO 和 $O_2$ 分子，我们应该从过渡状态理论来处理它的反应速度问题. 根据过渡状态理论的基本公式，我们可为反应



给出速度常数如下：

$$k_{N^{\cdot}} = \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{f_{\mathrm{Tr}}^3 f_{\mathrm{R}}^3 f_{R'} f_{\mathrm{V}}^{10}}{(f_{\mathrm{Tr}}^3 f_{\mathrm{R}}^2 f_{\mathrm{V}})^3} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

$$= \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_{\mathrm{V}}^7}{f_{\mathrm{Tr}}^6 f_{\mathrm{R}}^2}\right) e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} \propto \frac{1}{T^3} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

这个结果说明，在 $\Delta\varepsilon_1/kT \ll 1$ 时，速度常数当与 $T^3$ 成反比. 在上式中($f_{R'}$)代表活化络合体分子绕 $O\cdots O$ 轴进行内旋转运动的配分函数. 如果按照过渡状态理论的基本公式以及双原子分子 NO，$O_2$ 和六原子活化络化体分子的配分函数公式，我们可以得出速度常数

$$k_c = \frac{(Q_{\mathrm{E}})_{\mathrm{X}}}{(Q_{\mathrm{E}})_{\mathrm{NO}}^2 (Q_{\mathrm{E}})_{\mathrm{O_2}}} \times \left(\frac{M_{\mathrm{X}}}{M_{\mathrm{NO}}^2 M_{\mathrm{O_2}}}\right)^{3/2} \times \frac{\sigma_{\mathrm{O_2}}}{\sigma_{\mathrm{X}}} \times \frac{(I_{\mathrm{A}} I_{\mathrm{B}} I_{\mathrm{C}})_{\mathrm{X}}^{\frac{1}{2}} I_{\mathrm{D}}^{\frac{1}{2}}}{I_{\mathrm{NO}}^2 I_{\mathrm{O_2}}}$$

$$\times \frac{\prod_{i=1}^{10} (1 - e^{-h(\nu_i)_{\mathrm{X}}/kT})^{-1}}{(1 - e^{-h(\nu)_{\mathrm{NO}}/kT})^{-2} (1 - e^{-h(\nu)_{\mathrm{O_2}}/kT})^{-1}} \times \frac{1.6 \times 10^{19}}{T^3}$$

式中 $I_{\mathrm{D}}$ 代表活化络合体分子绕轴 $O\cdots O$ 进行内旋转时的有效转动惯量，其余记号的意义是可以自明的. 如果我们能为活化络合体分子 X 的转动惯量和振动频率估计出一系列合理的数值，最后可以给出速度常数的计算值①，并与相应的实验值②对比于表 21-1 中. 我们对待这样的对比，可不能过于认真了.

## 21-3　单分子反应

有些分解反应和异构化反应，已知为单分子反应. 在这样的反应中，活化分子 A′变成生成物分子的过程是一个单分子过程. 而当反应气体的压力不太低时，活化分子 A′可以在与非活化分子 A 达成平衡的条件下进行分解或异构化反应，即

① Gershinowitz and Eyring, *J. A. C. S.*, **57**, 985(1935).

② Briner, Pfeiffer and Malet, *J. chim. phys.*, **21**, 25(1924).

表 21-1 三级反应 $2NO+O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ 的速度常数

| $T$°K | $k_c$(克分子$^{-2}$·厘米$^6$·秒$^{-1}$) | |
|---|---|---|
| | 计算值 | 观测值 |
| 80 | $86.0\times10^9$ | $41.8\times10^9$ |
| 143 | 16.2 | 20.2 |
| 228 | 5.3 | 10.1 |
| 300 | 3.3 | 7.1 |
| 413 | 2.2 | 4.0 |
| 564 | 2.0 | 2.8 |
| 613 | 2.1 | 2.8 |
| 662 | 2.0 | 2.9 |



$$A \rightleftharpoons A' \rightarrow \text{生成物分子}$$

而这个单分子反应也就表现成为一级反应. 根据过渡状态理论的基本公式,我们可为这样的单分子反应估计速度常数或频率因子如下:

$$k_{N^*}=\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{(Q^*_{A'})^{\neq}}{(Q^*_A)}e^{-\frac{\Delta\epsilon_1}{kT}}\simeq\left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{1}{f_V}\right)e^{-\frac{\Delta\epsilon_1}{kT}}\simeq10^{13}e^{-\frac{\Delta\epsilon_1}{kT}}\text{秒}^{-1}$$

在上式中,我们没有考虑分子 A 活化成 A′时内部运动自由度的性质以及转动惯量和振动频率等会有不同的程度的变化. 因此,这里得出的频率因子值($10^{13}$秒$^{-1}$),只能可靠到两个数量级上下,实际的频率因子一般为 $10^{11}-10^{15}$秒$^{-1}$. 这里得出的频率因子值($10^{13}$秒$^{-1}$)是并不怎样陌生的,这个因子实际上也是一般分子中振动的基本频率. 这里还需要顺便指出一下,单分子过程的速度常数 $k_{N^*}$, $k_c$ 和 $k_P$ 都没有什么区别,从而只须用 $k_r$ 来代表.

对上面的单分子反应来说,我们可以把速度常数表达如下式:

$$k_r=\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}$$

式中

$$\Delta H^{\neq}=RT^2\frac{\partial\ln K^{\neq}}{\partial T}=\Delta\epsilon_1$$

而反应的实验活化能 $E_a$ 定义为

$$E_a=RT^2\frac{\partial\ln k_c}{\partial T}=RT+\Delta H^{\neq}$$

从而得出

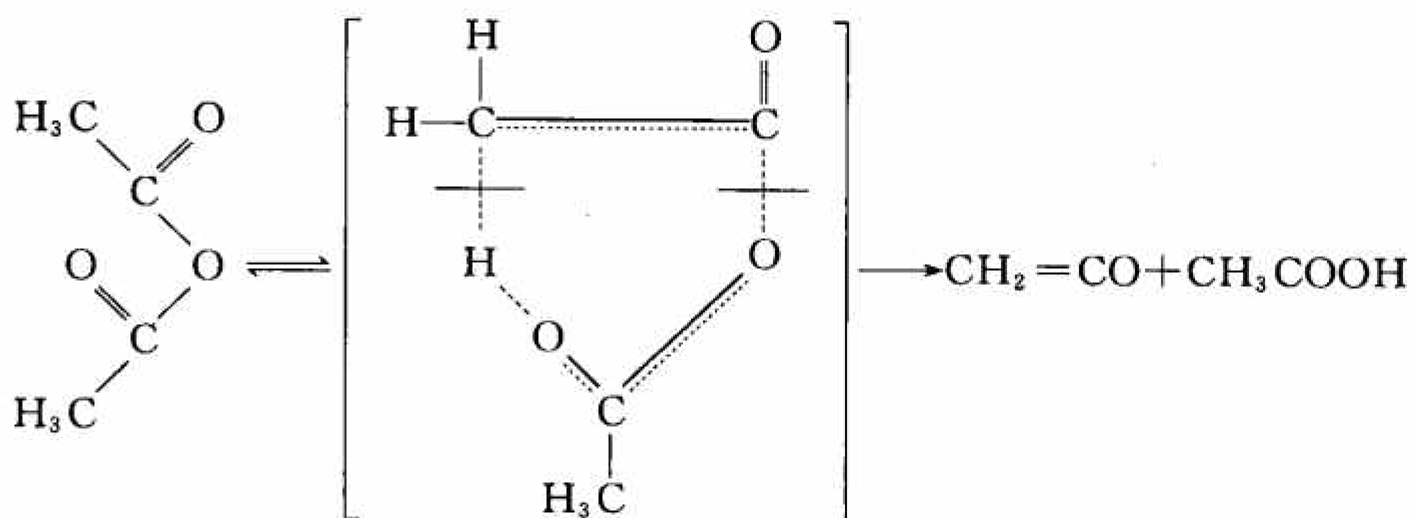
$$\Delta H^{\neq}=E_a-RT$$

这样,单分子反应的速度常数可以表达为

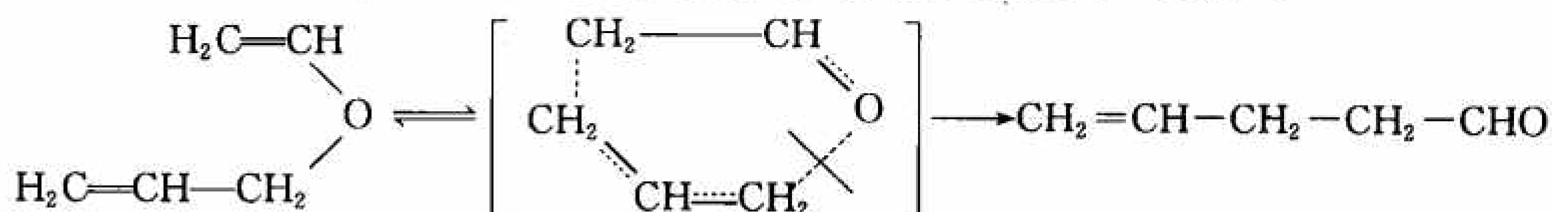
$$k_r=\left[e\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}\right]e^{-\frac{E_a}{RT}}\text{秒}^{-1}$$

式中$\left[e\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}\right]$为指数前因子. 前面提到，分子 A 活化为 A′时内部运动自由度以及转动惯量和振动频率等都会有不同程度的变化，而这个变化的后果在这里已归纳成活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 的形式表达出来了.

乙酸酐分子$(CH_3CO)_2O$ 的分解反应[①]和 $CH_2=CH-O-CH_2-CH=CH_2$ 分子的异构化反应[②]在 558.2°K给出的指数前因子的实验值各为 $1.0\times10^{12}$ 和 $5.0\times10^{11}$ 秒$^{-1}$，它们的活化能 $E_a$ 各为 34.5 和 30.6 千卡 · 克分子$^{-1}$. 根据前面的表达式，单分子反应的指数前因子为 $e\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$，从而可以得出，这两个单分子反应的活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 各为−4 和−5 个熵单位. 在第一个反应中，分子的活化和分解可能相当于下面示出的内部结构变化：




而在第二个反应中，分子在活化和异构化时的情况可能如下式所示：



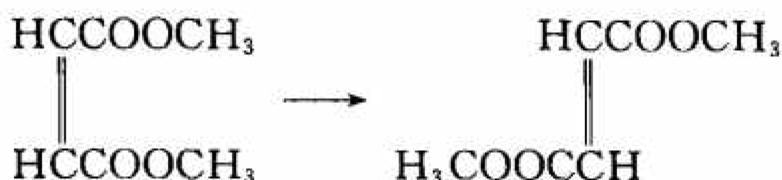

从上面两个反应式中可见，这些反应物分子在活化成活化分子时，都可能进行环合，从而会使分子绕单键内旋转的转动自由度蜕化为振动自由度. 活化熵采取负值可能与此环合效应有关. 环丙烷异构化为丙烯的反应在 558.2°K给出指数前因子的实验值为 $A=1.5\times10^{15}$，而活化能 $E_a=65$ 千卡 · 克分子$^{-1}$[③]. 在这个反应中，活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 为 11 熵单位，它采取较大的正值，从而可以认为环丙烷会在活化中成为一个运动自由度开放得好得多的活化分子. 在顺-反异构化反应中，有些反应的指数前因子也可给出合理的活化熵值，但有一些反应的频率因子可以很低，约为 $10^5$ 秒$^{-1}$，例如顺-反异构化反应

---

① Szwarc and Murawski, TRANS. *Faraday Soc.*, **47**, 269(1951).

② Schuler and Murphy, *J. A. C. S.*, **72**, 3155(1950).

③ Chambers and Kistiakowsky, *J. A. C. S.*, **56**, 399(1934).



在 558.2°K的指数前因子的实验值为 $1.3\times10^{5}$[①]. 在这些场合中，分子的活化涉及分子的电子运动状态的改变，而在不同的电子运动状态间进行跃迁时，指数前因子中还可能包含一个很小的穿透系数 $k$，从而活化熵因子 $e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$ 不再是一个具有主导作用的因子了.

我们在前面分析单分子反应的速度问题时，曾假设反应气体的压力并不太低，活化分子 A′可以在与非活化分子 A 达成平衡的条件下进行分解或异构化反应. 但当压力太低，分子活化的速度赶不上分解或异构化的速度时，前面的分析以及它所依据的过渡状态理论都会失效. 在这种场合下，反应的关键已经不在于单分子的分解或异构化过程，而在于双分子的活化过程了.

现设分子 A 的活化过程是一个双分子碰撞，即




退活过程也是一个双分子碰撞，即




而分子的自发分解过程为




如果对这三个过程分别考虑时，我们可以给出它们的速度方程，并定义它们的速度常数如下：

$$\frac{dN_{A'}^{*}}{dt}=k_1N_A^{*}N_A^{*}$$

$$-\frac{dN_{A'}^{*}}{dt}=k_2N_{A'}^{*}N_A^{*}$$

$$-\frac{dN_{A'}^{*}}{dt}=\frac{dN_B^{*}}{dt}=k_3N_{A'}^{*}$$

根据这样的机制，我们可以给出下面两个具有实际意义的速度方程：

$$\frac{dN_{A'}^{*}}{dt}=k_1N_A^{*}N_A^{*}-k_2N_{A'}^{*}N_A^{*}-k_3N_{A'}^{*}$$

$$\frac{dN_B^{*}}{dt}=k_3N_{A'}^{*}$$

这样的速度方程不好精确求解. 但我们不难设想，气体中活化分子 A′的浓度 $N_{A'}^{*}$ 总要比 $N_A^{*}$ 低得多. 这样，气体中 A′分子的浓度随时间变化的速率$\left(\frac{dN_{A'}^{*}}{dt}\right)$，比起

① Kistiakowsky and Nelles, *Z. physik. Chem.*, Bodenstein-Festband(1931), 369.

A 和 B 分子等浓度的变率$\left(\frac{dN_A^*}{dt}\right)$和$\left(\frac{dN_B^*}{dt}\right)$等来，总是微不足道的，从而可以引入一个能简化上述速度方程的假设如下：

$$\frac{dN_{A'}^*}{dt}=0$$

这样的假设一般称为活化分子的静定浓度假设.

根据活化分子的静定浓度假设，我们可以从上面的速度方程中得出

$$k_1 N_A^* N_A^* = (k_2 N_A^* + k_3) N_{A'}^*$$

并得出

$$N_{A'}^* = \frac{k_1 N_A^* N_A^*}{k_2 N_A^* + k_3}$$

最后，我们可以给出

$$\frac{dN_B^*}{dt} = \frac{k_3 k_1 N_A^* N_A^*}{k_2 N_A^* + k_3}$$

因此，如果所谓的单分子反应不是一个元反应，它在一般条件下就不会是一个简单的一级反应，也不是一个二级反应. 但在气体压力和 $N_A^*$ 较大时，我们可以得出

$$k_2 N_A^* \gg k_3$$

从而得出

$$\frac{dN_B^*}{dt} \doteq \frac{k_3 k_1}{k_2} N_A^*$$

这样，单分子反应也可表现为一级反应. 这个结果说明，当压力较大时，气体中分子 A 活化的速度比较快，可以补充活化分子 A′的分解而有余. 这样，气体中活化分子 A′的浓度就会保持在平衡浓度上，即

$$N_{A'}^* = \frac{k_1}{k_2} N_A^* = K_{N^*} N_A^*$$

式中 $K_{N^*}$ 为活化过程 $A+A \rightleftharpoons A'+A$ 的平衡常数. 而反应的速度当决定于自发分解过程，从而表现为一级反应. 这样的分析经过进一步补充和发展后形成了一个单分子反应理论. 这个理论一般称为欣谢耳伍德-林岱门（Hinshelwood-Lindemann）理论①.

我们也可以考虑另一个极限场合. 当气体压力和 $N_A^*$ 较小时，即当 $k_2 N_A^* \ll k_3$ 时，我们可以得出

$$\frac{dN_B^*}{dt} \doteq k_1 N_A^* N_A^*$$

在这个场合下，活化过程成为决定反应速度的主导环节了，从而表现了双分子反应

① Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598(1922); Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A113**, 230(1927).

的动力学特征．下面我们要通过一个具体反应来对欣谢耳伍德-林岱门理论的全貌有所交待．

现在我们可以通过速度方程

$$\frac{dN_B^*}{dt}=-\frac{dN_A^*}{dt}=k_r N_A^*$$

定义一个可变的一级反应速度常数

$$k_r=-\frac{1}{N_A^*}\cdot\frac{dN_A^*}{dt}=\frac{k_3 k_1 N_A^*}{k_2 N_A^*+k_3}$$

当 $N_A^*$ 趋大时，速度常数的极限值为

$$k_r \to k_\infty=\frac{k_3 k_1}{k_2}$$

我们观测单分子反应的速度，主要依靠这样的公式．我们也可以引出速度常数 $k_r$ 的倒数的公式如下：

$$\frac{1}{k_r}=\frac{k_2}{k_3 k_1}+\frac{1}{k_1 N_A^*}$$

这个公式指出，倒数 $\frac{1}{k_r}$ 对 $\frac{1}{N_A^*}$ 所作的图线显然为一直线．欣谢耳伍德和阿斯盖(Askey)测定了二甲醚分解反应



$$CH_3OCH_3 \to CH_4+H_2+CO$$

的反应速度[①]．图 21-2 示出这个反应在 777.2°K的速度常数 $k_r$ 随浓度 $N_A^*$ 递变的情况．在图中速度常数渐近高浓度极限值的趋向是相当明确的．图 21-3 中示出同一反应在 777.2°K的图线 $\frac{1}{k_r}\sim\frac{1}{N_A^*}$，这个图线也确可纳入直线的形式中，而这个直线的截长 $\left(\frac{k_2}{k_3 k_1}\right)$ 可以给出倒数 $\frac{1}{k_r}$ 在高浓度区间或一级反应区间的极限值 $\left(\frac{1}{k_\infty}\right)$．

下面我们还将设法求算二甲醚分解反应中活化、退活和分解过程的速度常数 $k_1$，$k_2$ 和 $k_3$．为此，我们在这里先要引出一个重要的分布函数．第三章的§8 中已经得出，在 $N$ 个经典单维振子组成的体系中，振动能分布在间隔 $\varepsilon \to \varepsilon+d\varepsilon$ 中的振子数当为

$$n(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{N}{kT}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon$$

换言之，在分子数为 $N$ 的体系中，分子在其某一个充分开放的振动自由度中储存振动能 $\varepsilon \to \varepsilon+d\varepsilon$ 的可几率当为

① Hinshelwood and Askey, *Proc. Roy. Soc.*, **A115**, 215(1927).

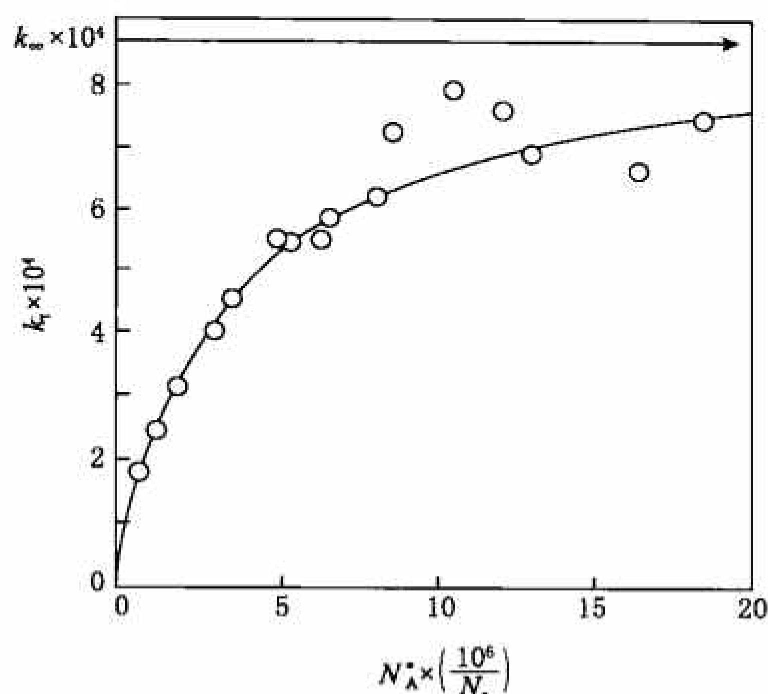



图 21-2　二甲醚在 777.2°K下的分解反应及其速度常数 $k_t$ 对浓度 $N_A^*$ 的图线

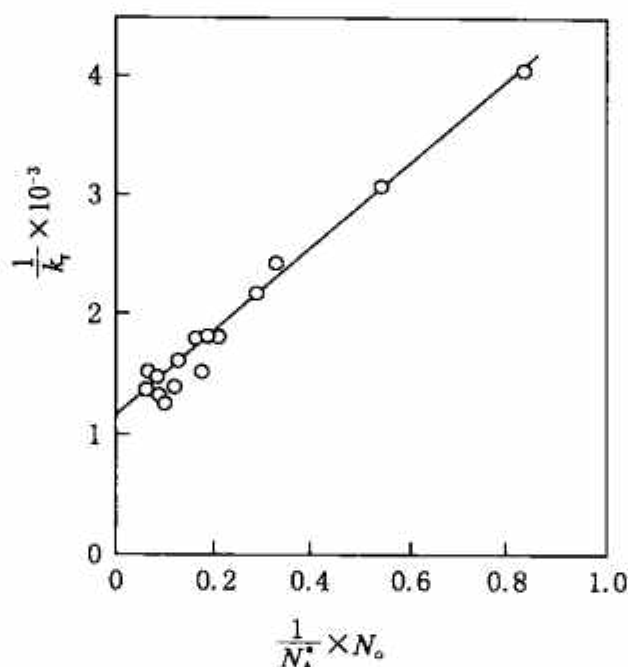



图 21-3　二甲醚在 777.2°K的分解反应及其速度常数的倒数$\frac{1}{k_t}$对浓度倒数$\frac{1}{N_A^*}$的图线

$$\frac{n(\varepsilon)}{N}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{kT}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1-1}}{(1-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

我们也已证明，体系中的分子在它 $s$ 个充分开放的振动自由度中储存振动能 $\varepsilon \to \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 的可几率当为

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

这样，我们可以进一步得出，体系中的分子在它 $s$ 个充分开放的振动自由度中储存振动能 $\varepsilon = \varepsilon \to \infty$ 的可几率为

$$F(\varepsilon) = \int_{\frac{\varepsilon}{kT}}^{\infty} \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$= \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left[\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!} + \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-2}}{(s-2)!} + \cdots + 1\right]$$

在满足不等式$\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \gg (s-1)$的条件下，上式可简化为

$$F(\varepsilon) = \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

不难证明，这个公式不仅适用于分子的 $s$ 个充分开放的振动自由度，也适用于分子能量函数中某 $2s$ 个平方项所代表的那些已经充分开放的自由度. 现在考虑单位体积中有 $N_A^*$ 个 A 分子所组成的反应气体，而在某一个单分子反应中 A 分子可以储存活化能 $\varepsilon$ 的全部运动自由度相当于拥有 $2s$ 个平方项的 $s$ 个充分开放的振动自由度，则气体中活化分子 A′的平衡浓度当为

$$N_{A'}^* = N_A^* F(\varepsilon) = N_A^* \left[\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right]$$

而前面定义的平衡常数当为

$$K_{N^*} = \frac{N_{A'}^*}{N_A^*} = \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

式中 $\varepsilon$ 既为活化能，一般都能满足不等式 $\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \gg (s-1)$.

现在我们可以回来讨论二甲醚分解反应中活化、退活和分解过程的速度常数 $k_1$，$k_2$ 和 $k_3$ 了. 在图 21-2 和 21-3 中，实验图线都是按照方程

$$\frac{1}{k_r} = \left[1.18 \times 10^3 + 2.12 \times 10^{21} \cdot \frac{1}{N_A^*}\right] 秒^{-1}$$

画出来的. 这样，我们可以引出实验值：

$$k_1 = 4.72 \times 10^{-22} 分子^{-1} \cdot 厘米^3 \cdot 秒^{-1}$$

$$\frac{k_2}{k_3} = 5.56 \times 10^{-19} 分子^{-1} \cdot 厘米^3$$

根据分子碰撞理论，我们可以给出单位时间内单位体积气体中分子 A 和 A 以及分子 A′和 A 的有效碰撞数. 现设这两种有效碰撞数各为 $Z_1^*$ 和 $Z_2^*$，则可得出

$$Z_1^* = k_1 N_A^* N_A^*$$

和

$$Z_2^* = k_2 N_{A'}^* N_A^*$$

不难想见，在使活化分子 A′退活的碰撞中，应该没有什么能量要求，从而可以认为，每一个碰撞都是有效的. 这样，我们可以得出

$$Z_2^* = N_{A'A}(0) N_{A'}^* N_A^* = \left[4\sigma_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}}\right] N_{A'}^* N_A^*$$

并进一步得出

$$k_2 = Z_{A'A}(0) = 4\sigma_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}}$$

$$= 4 \times (5.0 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{3.14 \times 8.314 \times 777.2}{46}}$$

$$= 6.69 \times 10^{-10} 分子^{-1} \cdot 厘米^3 \cdot 秒^{-1}$$

根据上面的方程给出的 $\frac{k_2}{k_3}$ 值，我们可以得出，二甲醚活化分子分解过程的速度常

数为

$$k_3=\frac{k_2}{5.56\times10^{-19}}=\frac{6.69\times10^{-10}}{5.56\times10^{-19}}=1.20\times10^{9}\ 秒^{-1}$$

从而二甲醚活化分子的平均寿命为

$$\bar{\tau}=\frac{1}{k_3}=8.3\times10^{-10}秒$$

当浓度趋大时，二甲醚的分解反应将表现为一级反应. 在一级反应的浓度区间内，反应气体中二甲醚活化分子 A′的浓度将维持在平衡浓度上. 这样，活化分子 A′的浓度应为

$$N_{A'}^{*}=N_{A}^{*}F(\varepsilon)=N_{A}^{*}\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

从式中可见，活化分子 A′中能储存活化能 $\varepsilon$ 的可以是 $s$ 个有效振动自由度，也可以是其他相当于能量函数中 $2s$ 个平方项的运动自由度. 在一级反应区间内，活化的速度应该远远超过自发分解的速度. 这样，活化过程就会与退活过程达成平衡，即 $A+A\rightleftharpoons A'+A$，从而给出，反应气体中活化和退活的有效碰撞数显然是应该相等的，即

$$Z_1^{*}=Z_2^{*}=k_1N_A^{*}N_A^{*}=k_2N_{A'}^{*}N_A^{*}=Z_{A'A}(0)F(\varepsilon)N_A^{*}N_A^{*}$$

最后，我们可以得出

$$k_1=Z_{AA'}(0)F(\varepsilon)=6.69\times10^{-10}F(\varepsilon)分子^{-1}\cdot厘米^{3}\cdot秒^{-1}$$

而与上面的方程给出的 $k_1$ 值对比后，可以进一步得出

$$F(\varepsilon)=\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}=\frac{4.72\times10^{-22}}{6.69\times10^{-10}}=7.06\times10^{-13}$$

测定二甲醚分解反应在不同温度下的速度常数值 $k_\infty$ 后，欣谢耳伍德和阿斯盖根据阿累尼乌斯方程给出反应的实验活化能如下：

$$E_a=RT^2\frac{d\ln k_\infty}{dT}=58{,}500\ 卡\cdot克分子^{-1}$$

而这个反应在一级反应区间内的速度常数

$$k_\infty=\frac{k_3k_1}{k_2}=(1.20\times10^{9})\left(\frac{k_1}{k_2}\right)=1.20\times10^{9}F(\varepsilon)分子^{-1}\cdot厘米^{3}\cdot秒^{-1}$$

从而可以得出实验活化能为

$$\begin{aligned}E_a&=RT^2\frac{d\ln k_\infty}{dT}=RT^2\frac{dF(\varepsilon)}{dT}\\&=[N_0\varepsilon-(s-1)RT]卡\cdot克分子^{-1}\end{aligned}$$

并进一步得出

$$N_0\varepsilon=E_a+(s-1)RT=[58{,}500+1.987(s-1)T]卡\cdot克分子^{-1}$$

根据这些结果，我们最后可以得出，二甲醚的活化分子储存活化能的有效运动自由

度相当于能量函数中 $2s\simeq10$ 个平方项所代表的运动自由度. 以上我们完成了对欣谢耳伍德-林岱门理论的介绍.

不少单分子反应虽然一般都能大体上给出图21-3中的直线，但欣谢耳伍德-林岱门理论公式

$$\frac{1}{k_r}=\frac{k_2}{k_3k_1}+\frac{1}{k_1N_A^*}$$

给出的直线与实验结果仍然存在着一定的分歧. 图 21-4 中示出理论和实验分歧的一般状况. 造成这种分歧的主要原因，在于速度常数 $k_3$ 并非严格守恒的常数. 我们不难想见，反应气体中可以存在着一系列能量不同的活化分子. 对能量不同的活化分子 A′来说，速度常数 $k_3$ 和平均寿命$\bar{\tau}$也当有所不同，而在不同的气体压力或浓度区间中，$k_3$ 的表观值或平均值也会有所不同. 能量越大的活化分子 A′应该越容易自发转化，从而具有较大的速度常数 $k_3$ 和较短的平均寿命$\bar{\tau}$. 气体压力和浓度较高时，确能来得及在退活之前转化的活化分子 A′当限于速度常数 $k_3$ 较大的活化分子，从而活化分子 A′的表观速度常数 $k_3$ 显得已有所提高. 图 21-4 中的分歧正好可以印证这个推论. 这样的理论是由赖斯(Rice)和赖姆斯柏格(Ramsperger)[①]以及卡塞尔(Kassel)[②]分别提出的. 后来，斯来特(Slater)[③]又进一步提出一个比较完善的单分子反应的速度常数理论. 当然，这些单分子反应理论都是在欣谢耳伍德-林岱门理论的基础上发展起来的.

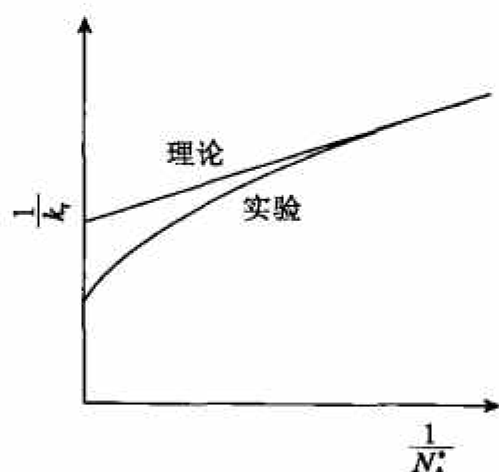



图 21-4　单分子反应的图线$\frac{1}{k_r}\sim\frac{1}{N_A^*}$

我们在本章中介绍了反应速度的分子碰撞理论和过渡状态理论. 后者得力于量子理论处理反应物系后取得的位能面以及从其中得出的过渡状态、活化络合体和反应坐标等概念. 过渡状态理论本身建筑在这样的假设上：反应物在反应的进程中经常与活化络合体处在化学平衡中，而活化络合体又以一定的速度分解为生成物. 过渡状态理论给出，基本过程的速度常数为

$$k_{N^*}=\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{(Q^*)_X^{\neq}}{(Q_A^*)^a(Q_B^*)^b\cdots}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

这个公式至少在原则上指出了绝对地计算速度常数的可能性和途径. 因此，一般也把过渡状态理论称为绝对反应速度理论. 但在目前，这个理论的主要作用在于阐明

---

① Rice and Pamsperger, *J. A. C. S.*, **49**, 1617(1927); **50**, 617(1928).

② Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32**, 225(1928); Kassel, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, (1932), Chapter 5.

③ Slater, *Proc. Roy. Soc.*, **A194**, 112(1948); *Phil. Trans.*, **A246**, 57(1953); Theory of Unimolecular Reactions(1959).

速度常数或它的指数前因子的数量级. 而本章的主要目的在于介绍这个理论的要点和基本公式,并在与分子碰撞理论的对比中明确它在处理气体反应速度常数时的作用.

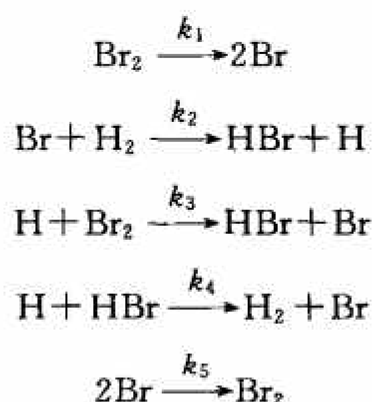
## 习　　题

Ⅶ-1　什么叫做元过程、元反应和复杂反应? 元过程和元反应的速度方程有何特征? 反应



$$H_2+Br_2\rightarrow 2HBr$$

系按下列机制给出的五个元过程进行:



$$Br_2\xrightarrow{k_1}2Br$$

$$Br+H_2\xrightarrow{k_2}HBr+H$$

$$H+Br_2\xrightarrow{k_3}HBr+Br$$

$$H+HBr\xrightarrow{k_4}H_2+Br$$

$$2Br\xrightarrow{k_5}Br_2$$

请根据 H 和 Br 原子的静定浓度假设,引出这个反应的速度方程

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HBr}}}{\mathrm{d}t}=\frac{2k_2\left(\dfrac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}c_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{Br_2}}^{1/2}}{1+\dfrac{k_4c_{\mathrm{HBr}}}{k_3c_{\mathrm{Br_2}}}}$$

Ⅶ-2　二氧化氮分解是一个二级反应,它的速度常数如下:

| $T$°K | 592 | 603.2 | 627 | 651.5 | 656 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k_c$(克分子$^{-1}$·厘米$^3$·秒$^{-1}$) | 522 | 755 | 1,700 | 4,020 | 5,030 |

请根据上述数据按阿累尼乌斯方程求算实验活化能 $E_a$,并按方程

$$k_c=BT^{1/2}\mathrm{e}^{-E/RT}$$

求算 $E$. 最后请论证下列关系:

$$E=E_a-\frac{1}{2}RT$$

Ⅶ-3　多重积分的变数变换原理给出公式

$$\mathrm{d}\dot{x}_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\dot{x}_{\mathrm{B}}=\frac{\partial(\dot{x}_{\mathrm{A}},\dot{x}_{\mathrm{B}})}{\partial(\dot{x},\dot{R}_x)}\mathrm{d}\dot{x}\mathrm{d}\dot{R}_x$$

$$\mathrm{d}\dot{y}_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\dot{y}_{\mathrm{B}}=\frac{\partial(\dot{y}_{\mathrm{A}},\dot{y}_{\mathrm{B}})}{\partial(\dot{y},\dot{R}_y)}\mathrm{d}\dot{y}_y\mathrm{d}\dot{R}_y$$

$$\mathrm{d}\dot{z}_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\dot{z}_{\mathrm{B}}=\frac{\partial(\dot{z}_{\mathrm{A}},\dot{z}_{\mathrm{B}})}{\partial(\dot{z},\dot{R}_z)}\mathrm{d}\dot{z}\mathrm{d}\dot{R}_z$$

式中的雅可俾换式的定义为

$$\frac{\partial(U,V)}{\partial(u,v)}=\begin{vmatrix}\dfrac{\partial U}{\partial u} & \dfrac{\partial U}{\partial v}\\ \dfrac{\partial V}{\partial u} & \dfrac{\partial V}{\partial v}\end{vmatrix}$$

请验证

$$dx_A\,d\dot{y}_A\,d\dot{z}_A\,d\dot{x}_B\,d\dot{y}_B\,d\dot{z}_B=d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}\,d\dot{R}_x\,d\dot{R}_y\,d\dot{R}_z$$

Ⅶ-4　请论证，单位时间内单位体积气体 A 中 A 分子相互碰撞的次数为

$$Z^{\bullet}_{AA}=2\sigma^2_A\sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}}N^{\bullet}_A\,N^{\bullet}_A,$$

而在这个气体中，A 分子的平均自由程为

$$l=\frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2_A N^{\bullet}_A}$$

请估算在 300°K和一大气压下气体中分子的自由程．气体中分子的平均自由程与气体的黏度和热导率等有关，例如气体的黏度公式为

$$\eta=\frac{1}{3}\bar{v}\rho l$$

式中 $\rho$ 为气体的密度，请引出能从气体黏度求算气体分子碰撞直径的公式．

Ⅶ-5　请为双分子反应引出频率因子公式

$$Z_{AB}(0)=2.753\times10^9\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}D^2_{AB}\text{克分子}^{-1}\cdot\text{升}\cdot\text{秒}^{-1}$$

式中 $D_{AB}$ 为以单位 $\mathring{A}$ 表出的碰撞直径，而简化分子量 $M=\dfrac{M_A M_B}{M_A+M_B}$．

Ⅶ-6　请验证碰撞数公式

$$\int_0^{\pi/2}\int_{\varepsilon}^{\infty}Z^{\bullet}_{AB}(W,\omega)\,dW\,d\omega=Z^{\bullet}_{AB}e^{-\varepsilon/kT}\left(\frac{\varepsilon}{kT}+1\right)\text{碰撞}\cdot\text{厘米}^{-3}\cdot\text{秒}^{-1}$$

并请说明这些碰撞的特点．

Ⅶ-7　双分子反应



$$A+B\rightleftharpoons X\rightarrow\text{生成物}$$

的指数前因子可按过渡状态理论的基本公式以及分子 A，B 和 X 的类型估计．请为下列场合给出指数前因子的公式、数量级、温度依赖关系和空间因子 $p$ 等：

(1) A，B 和 X 都为直线型分子．

(2) A 和 B 为直线型分子，而 X 为非直线型分子．

(3) A 为直线型分子，而 B 和 X 为非直线型分子．

(4) A 为原子，B 为双原子分子，而 X 为直线型分子．

[参阅　Ⅳ-19．中的结果．]

Ⅶ-8　根据过渡状态理论，双分子气体反应速度常数为

$$k_c=\left(\frac{kT}{h}\right)K^{\neq}_c$$

而阿累尼乌斯方程给出，反应的实验活化能为

$$E_a=RT^2\frac{\partial\ln k_c}{\partial T}$$

请设法验证下列公式：

(1)$\Delta H^{\neq}=E_a-2RT$

(2)$k_c=e^2\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S_c^{\neq}}{R}}e^{-\frac{E_a}{RT}}$

式中

$$\Delta S_c^{\neq}=R\frac{\partial(T\ln K_c^{\neq})}{\partial T}$$

(3)可几率因子 $p\approx e^{\frac{\Delta S_c^{\neq}}{R}}$

Ⅶ-9　请根据分子碰撞理论估算碘化氢分解反应在 300°K 的速度常数 $k_c$，设平均碰撞直径 $\sigma_{AB}=3.0\times10^{-8}$ 厘米，活化能 $E_a=44$ 千卡. 请从这个结果引出反应的活化熵值.

Ⅶ-10　根据 $H_2$，$I_2$ 和 $H_2I_2$ 分子的立体构型和振动频率计算了它们在 300°K 的克分子平动熵、转动熵和振动熵，所得结果示于下表中.

| 分　子 | 克　分　子　熵(熵单位) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 平　动 | 转　动 | 振　动 | 总　值 |
| $H_2$ | 28.2 | 2.1 | 0 | 30.3 |
| $I_2$ | 42.8 | 17.0 | 0 | 59.8 |
| $H_2I_2^{\neq}$ | 92.8 | 23.1 | 3.9 | 69.8 |

这些熵值都是以一大气压的气体为标准状态，所得的标准活化熵 $\Delta S_p^{\neq}=-20.3$ 熵单位.

(1)现在选取浓度为每升一克分子的气体为标准状态，请验证，相应的活化熵 $\Delta S_c^{\neq}=-13.9$ 熵单位.

(2)请以克分子$^{-1}$·升·秒为单位，按公式

$$A=e^2\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S_c^{\neq}}{R}}$$

求算反应 $H_2+I_2\rightarrow 2HI$ 在 300°K 的指数前因子.

(3)请以克分子$^{-1}$·升·秒为单位，按分子碰撞理论计算上述反应在 300°K 的指数前因子. 分子的平均碰撞直径可设为 $\sigma_{AB}=3.0\times10^{-8}$ 厘米

Ⅶ-11　在双分子反应



$$H+HBr\rightleftharpoons[H\cdots H\cdots Br]\rightarrow H_2+Br$$

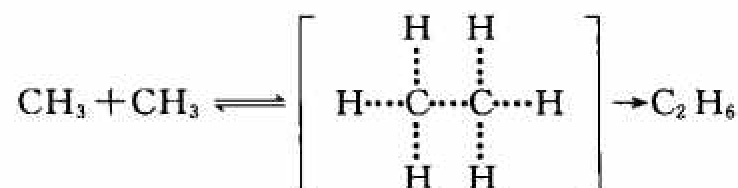
中，活化络合体[H…H…Br]具有直线构型，而 H…H＝1.5Å，H…Br＝1.42Å. 双原子分子 HBr 中，H－Br＝1.414Å.

(1)求算活化络合体[H…H…Br]的转动惯量.

(2)根据过渡状态理论，为这个反应立出可以按照分子结构资料求算速度常数的公式.

(3)设 HBr 分子的振动频率为 2650 厘米$^{-1}$，活化络合体中须要考虑的三个振动自由度的频率各为 2340，460 和 460 厘米$^{-1}$，而反应的活化能为 1.2 千卡，请求算这个反应在 300°K 的速度常数.

Ⅶ-12　双自由基反应



在 125℃下的速度常数为

$$k_c = 4.5\times10^{13}\text{克分子}^{-1}\cdot\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}$$

它的活化能 $E_a=0$.

(1)设甲基的碰撞直径为 2.4Å 和可几率因子 $p=1$,请按分子碰撞理论求算上述反应在 125°和 500℃的速度常数.

(2)请根据公式

$$k_c = e^2\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S_c^{\neq}}{R}} - e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

验证,这个反应的活化熵 $\Delta S_c^{\neq}\simeq 0$.

(3)H 原子的复合反应需要第三体参与下才能实现,为什么甲基复合反应并无这样的要求?

Ⅶ-13　在室温以上,氢气中正-氢和仲-氢的平衡比为 3∶1.在极低温下却可制得纯的仲-氢,而在室温以上,这样制得的仲-氢当向正-氢转化,最后达成平衡比.但在不用催化剂的条件下,上述转化是一个缓慢的过程.在氢的总浓度 $c_{H_2}$(克分子·升$^{-1}$)确定的场合下,转化速度可以纳入下列一级反应公式:

$$k_r = \frac{1}{t}\ln\left[\frac{(c_{p-H_2})_0 - \frac{1}{4}c_{H_2}}{(c_{p-H_2})_t - \frac{1}{4}c_{H_2}}\right]$$

而当氢的总浓度 $c_{H_2}$ 改变时,上式中的一级反应常数 $k_r$ 也会随着改变.下面给出 923°K的速度常数 $k_r$ 随氢的总压力 $P$ 递变的情况:

| $P$(毫米汞柱) | 50 | 100 | 200 | 400 |
|---|---|---|---|---|
| $k_r\times10^3$(秒$^{-1}$) | 1.06 | 1.53 | 2.17 | 3.10 |

(1)现设,决定转化速度的过程是双分子过程



$$H + p-H_2 \xrightarrow{k_3} o-H_2 + H$$

和反过程



$$H + o-H_2 \xrightarrow{k_4} p-H_2 + H$$

而气体中 H 原子的浓度为

$$c_H = \sqrt{Kc_{H_2}}$$

式中 $K=\frac{c_H^2}{c_{H_2}}$,则请引出公式

$$(k_3+k_4)\sqrt{Kc_{H_2}} = \frac{1}{t}\ln\left[\frac{(c_{p-H_2})_0 - \frac{1}{4}c_{H_2}}{(c_{p-H_2})_t - \frac{1}{4}c_{H_2}}\right]$$

并请根据这个公式阐明前面的实验结果.

(2)请求算 923°K的速度常数 $k_3$ 和 $k_4$，并请利用习题Ⅶ-5 中的公式求算上述双分子过程和反过程的可几率因子.(碰撞直径设为 $D_{H,H_2} \simeq 0.84\text{Å}$)

[答案:$(k_3+k_4)=1.22\times10^9$, $k_3=9.12\times10^8$, $k_4=3.04\times10^8$ 克分子$^{-1}$·升·秒$^{-1}$]

Ⅶ-14* 在双分子反应



$$A+BC \rightleftharpoons A\cdots B\cdots C \rightarrow AB+C$$

中,设活化络合体具有直线构型,而它的横向振动自由度已蜕化为沿反应坐标的平动自由度,则请根据过渡状态理论引出速度常数式

$$k_c=\frac{N_0}{1000}\left(\frac{h}{4\pi}\right)^2\left(\frac{2\pi}{kT}\right)^{1/2}\left[\frac{m_A+m_B+m_C}{m_A(m_B+m_C)}\right]^{3/2}\left(\frac{I_{A\cdots B\cdots C}}{I_{BC}}\right)$$

$$\times\left(\frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{A\cdots B\cdots C}}\right)\frac{\sinh\left(\frac{h\nu_{BC}}{2kT}\right)}{\sinh\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)\sinh^2\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)}e^{-\Delta\varepsilon_c/kT}\text{克分子}^{-1}\cdot\text{升}\cdot\text{秒}^{-1}$$

并请根据阿累尼乌斯方程 $E_a=RT^2\frac{\partial \ln k_c}{\partial T}$ 引出活化能式

$$E_a=N_0\left\{\Delta\varepsilon_c-\frac{1}{2}kT+\frac{1}{2}h\left[\nu_1\coth\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)+2\nu_2\coth\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.-\nu_{BC}\coth\left(\frac{h\nu_{BC}}{2kT}\right)\right]\right\}$$

最后请引出可几率因子的式

$$p=\left(\frac{h}{4\pi D_{A,BC}}\right)^2\left(\frac{10^{16}}{2kT}\right)\left[\frac{m_A+m_B+m_C}{m_A(m_B+m_C)}\right]\left(\frac{I_{A\cdots B\cdots C}}{I_{BC}}\right)\left(\frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{A\cdots B\cdots C}}\right)$$

$$\times\frac{\sinh\left(\frac{h\nu_{BC}}{2kT}\right)}{\sinh\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)\sinh^2\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)}\times\exp\left\{-\frac{1}{2}+\frac{h}{2kT}\left[\nu_1\coth\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.+2\nu_2\coth\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)-\nu_{BC}\coth\left(\frac{h\nu_{BC}}{2kT}\right)\right]\right\}$$

式中 $D_{A,BC}$ 为以 Å 计的平均碰撞直径.

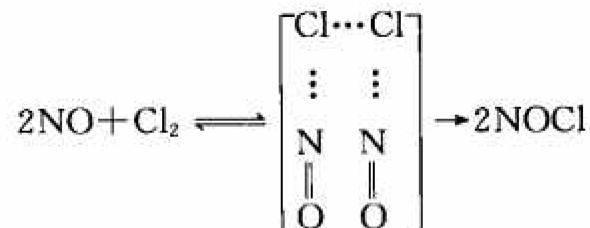
[参阅 Ⅵ-6. 和 Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry(1957), 1142—1143 页.]

Ⅶ-15 原子复合反应一般是三分子反应,而这种三分子反应的速度常数一般为

$$k_{N^*}\simeq 10^{-35}T\ \text{分子}^{-2}\cdot\text{厘米}^6\cdot\text{秒}^{-1}$$

请对这些情况有所阐明.

Ⅶ-16 请根据过渡状态理论论证,在三分子反应



$$2NO+Cl_2 \rightleftharpoons \begin{bmatrix} Cl\cdots Cl \\ \vdots \quad \vdots \\ N \quad N \\ \| \quad \| \\ O \quad O \end{bmatrix} \rightarrow 2NOCl$$

中,速度常数可以纳入下列形式:

$$k_c=BT^{-3}e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$$

下面给出这个反应的实验数据：

| T°K | $k_c\times10^{-12}$(克分子$^{-2}$·升$^2$·秒$^{-1}$) |
|---|---|
| 273 | 5.5 |
| 333 | 9.5 |
| 355 | 27.2 |
| 401 | 72.2 |
| 451 | 182 |
| 506 | 453 |
| 566 | 1,130 |

请设法估计上式中 $\Delta\varepsilon_1$ 的数值.

Ⅶ-17　设有一个单分子反应



根据过渡状态理论，反应的速度常数为

$$k_r=e\left(\frac{kT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

请论证下列结论和结果：

(1)单分子反应的速度常数 $k_{N^*}$，$k_c$ 和 $k_P$ 都是相等的，拟平衡常数 $K_{N^*}^{\neq}$，$K_c^{\neq}$ 和 $K_P^{\neq}$ 也是相等的.

(2)在上式中，活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 的值并不因选取不同的标准状态而改变.

(3)单分子反应速度常数中频率因子为 $10^{13}e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$.

Ⅶ-18　二甲醚热分解反应



的进程可以依靠反应气体总压力的测量来追踪. 在 777.2°K 下乙醚的起始压力为 312 毫米汞柱时可以得出下列数据：

| $t$(秒) | 390 | 777 | 1,195 | 3,155 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_t-P_0$(毫米汞柱) | 96 | 176 | 250 | 467 | 619 |

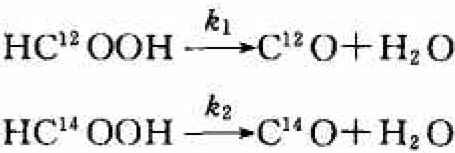
请确定反应的级数，并计算反应的速度常数.

Ⅶ-19　单分子反应



的活化能为 65 千卡. 这个反应在 500℃下的速度常数为 $k_r\simeq6.0\times10^{-4}$ 秒$^{-1}$. 约在压力降至 $\frac{1}{10}$ 大气压时，这个反应的速度常数将随压力的降低而逐渐减小. 请根据这个反应的一级区间的压力下限求算，在环丙烷分子活化过程中起作用的振动自由度大约有几个.

Ⅶ-20*　我们可以利用过渡状态理论，对同位素效应在反应速度常数方面的表现有所估计. 现在考虑下面两个平行的化学反应：



并定义同位素在反应速度中的分离因子为 $\alpha=\frac{k_1}{k_2}$.

(1)请论证,分离因子的高温极限值为

$$\lim_{\frac{1}{T}\to 0}\alpha=\left(\frac{m_2^{\neq}}{m_1^{\neq}}\right)^{1/2}$$

(2)如果在上述反应中决定速度的元过程是甲酸分子中单键 C—O 的裂解过程的话,我们可以设想,从速度常数来看,这个反应可以模拟为下列假想的双原子分子的假想过程:



$$\text{C—O}\rightleftharpoons\text{C}\cdots\text{O}\rightarrow\text{C}+\text{O}$$

(单键)

现设单键 $C^{12}$—$O^{16}$ 和 $C^{14}$—$O^{16}$ 的振动频率各为 $\nu_1$ 和 $\nu_2$,则请根据上面的假想论证,分离比可以近似地给出如下:

$$\alpha=\frac{\sinh\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)}{\sinh\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right)}$$

(3)单键 $C^{12}$—$O^{16}$ 的振动频率的实验值为 1093 厘米$^{-3}$,请求算单键 $C^{14}$—$O^{16}$ 的频率,并请求算 273 和 298°K的分离比值,而实验值为 1.11 和 1.09.

[参阅　Eyring and Cagle, J. Phys. Chem., **56**, 889(1952); Melander, Isotope Effects on Reaction Rates(1960), 17 页.]

Ⅶ-21*　关于单分子反应的赖斯-赖姆斯柏格-卡塞尔理论,请验证下列主要环节:

(1)现设分子拥有 $s$ 个能储存活化能的振动自由度,则分子在总共储存的 $j$ 个能量子中能把至少 $m$ 个能量子集中在某一个确定的振动自由度中的可几率当为

$$\frac{(j-m+s-1)!}{(j-m)!\ (s-1)!}\Big/\frac{(j+s-1)!}{j!\ (s-1)!}=\frac{(j-m+s-1)!\ j!}{(j-m)!\ (j+s-1)!}$$

而在 $j-m\gg s-1$ 的条件下,这样的可几率为

$$\frac{(j-m+s-1)!\ j!}{(j-m)!(j+s-1)!}\simeq\left(\frac{j-m}{j}\right)^{s-1}$$

(2)现在考虑分子自发转化的可几率与它能把至少 $m$ 个能量子或起码的能量 $\varepsilon'$ 集中在某一个确定的振动自由度中的可几率成正比,而这样的可几率除与 $m$ 或 $\varepsilon'$ 有关外,还当与分子在 $s$ 个振动自由度中储存的能量子总数 $j$ 或储存的总能量 $\varepsilon$ 有关. 这样,我们可以不难给出,分子自发转化的速度常数 $k_3$ 将会随分子的总能量 $\varepsilon$ 的上升而增大,即

$$k_3=(k_3)_\infty\left(\frac{j-m}{j}\right)^{s-1}=(k_3)_\infty\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon}\right)^{s-1}$$

式中 $(k_3)_\infty$ 为 $\varepsilon\to\infty$ 时的 $k_3$ 值.

[参阅　Laidler, Chemical Kinetics(1950), 82—83 页.]

Ⅶ-22*　为了能从过渡状态理论来进行粗约的处理,我们将一个单分子表面反应看成下列过程:



$$\text{A(气)}+\text{S(表面)}\rightleftharpoons[\text{A}\cdots\text{S}]\rightarrow\text{生成物}$$

式中 A,S 和 A…S 各代表反应分子、固体表面各个吸附点上的原子和吸附活化体. 请论证和阐明下列结果:

（1）这个表面反应的速度方程可以写成

$$-\frac{dN_A^*}{dt}=N_A^*N_S^*\left(\frac{kT}{h}\cdot\frac{Q_{A\cdots S}^{\neq}}{Q_A^*Q_S}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}\right)$$

其中 $N_S^*$ 为单位面积上的吸附点数.

（2）作为一个单分子反应，这个表面反应的速度常数为

$$k_r=N_S^*\cdot\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{Q_{A\cdots S}^{\neq}}{Q_A^*\cdot Q_S}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

（3）在一般条件下，可以近似地给出

$$\frac{Q_{A\cdots S}^{\neq}}{Q_S}\simeq 1$$

$$k_r\simeq\frac{kT}{h}\cdot\frac{N_S^*}{Q_A^*}e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}}$$

［参阅　Laidler, Chemical Kinetics(1950), 167 页.］

Ⅶ-23*　在表面反应



$$HI(气)+S(表面)\rightleftharpoons[HI\cdots S]\rightarrow H+I$$

中，表面是由金属 Pt 提供的，在每平方厘米表面上可提供约 $10^{15}$ 个吸附点，这个表面反应的活化能为 14 千卡. 这个单分子反应在 836°K 的速度常数经测定为 $k_r=1.0\times10^{-3}$. 请按过渡状态理论估计这个单分子表面反应的速度常数.

［参阅　Laidler, Chemical Kinetics(1950), 168 页.］

Ⅶ-24　双分子反应



$$A+B\rightarrow生成物$$

可在气相中按过程



$$A+B\rightleftharpoons[A\cdots B]\rightarrow生成物$$

进行，也可在固体表面上按过程



$$A+B+S\rightleftharpoons[A\cdots B\cdots S]\rightarrow生成物$$

进行. 现设气相过程和表面过程的活化能各为 $(\Delta\varepsilon_1)_1$ 和 $(\Delta\varepsilon_1)_2$，则请论证和阐明下列结果：

（1）对气相反应来说，双分子反应的速度常数为

$$(k_{N^*})_1\simeq\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{Q_{A\cdots B}^{\neq}}{Q_A^*Q_B^*}e^{-\frac{(\Delta\varepsilon_1)_1}{kT}}$$

（2）对表面反应来说，双分子反应的速度常数为

$$(k_{N^*})_2=N_S^*\mathscr{S}\cdot\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{Q_{A\cdots B\cdots S}^{\neq}}{Q_A^*Q_B^*Q_S^*}\cdot e^{-\frac{(\Delta\varepsilon_1)_2}{kT}}$$

$$\simeq\frac{kT}{h}\cdot\frac{N_S^*\mathscr{S}}{Q_A^*Q_B^*}\cdot e^{-\frac{(\Delta\varepsilon_1)_2}{kT}}$$

式中 $\mathscr{S}$ 是为每一立方厘米反应气体提供的固体表面积.

（3）表面反应与气相反应的速度常数的比值约为

$$\frac{(k_{N^*})_2}{(k_{N^*})_1}=\frac{N_S^*\mathscr{S}}{Q_{A\cdots B}^*}e^{\frac{(\Delta\varepsilon_1)_1-(\Delta\varepsilon_1)_2}{kT}}\simeq10^{12}\mathscr{S}e^{\frac{(\Delta\varepsilon_1)_1-(\Delta\varepsilon_1)_2}{kT}}$$

（4）在 300°K 下，若 $(\Delta\varepsilon_1)_1=(\Delta\varepsilon_1)_2$，而为每一立方厘米反应气体提供的固体表面积达 $10^{12}$ 平方厘米时，则可得出

$$(k_{N^*})_1 \simeq (k_{N^*})_2$$

(5)在 300°K，若为每一立方厘米反应气体提供的表面积为 1 平方厘米，而 $(\Delta\varepsilon_1)_1-(\Delta\varepsilon_1)_2=16.5$ 千卡时，也可得出

$$(k_{N^*})_1 \simeq (k_{N^*})_2$$

[参阅　Laidler, Chemical Kinetics(1950), 169 页.]

Ⅶ-25　碘和氢的反应 $H_2+I_2\rightarrow 2HI$ 一直认为是一个基元反应. 只看反应的速度方程很难对此否定或肯定. 1967 年发现，这个反应的速度可以通过光照加快，而所用光的波长是 5780Å，它只能使 $I_2$ 分子裂解. 这说明，这个反应的机理一定涉及 I 原子，即直接参与这个反应的是 I 原子，$I_2$ 分子先要裂解成 I 原子才能与 $H_2$ 分子进行反应生成 HI 分子. 在没有光照的情况下，反应机理为



$$I_2+M \rightleftharpoons 2I\cdot+M$$



$$H_2+2I\cdot \rightarrow 2HI$$

(1)请分析反应 $H_2+Cl_2\rightarrow 2HCl$ 的链反应机理，并引出速度方程.

(2)请阐述，反应 $H_2+I_2\rightarrow 2HI$ 不按链反应机理进行，也不是一个基元反应，而且也不应该是一个基元反应.

[参阅　Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **46**, 73(1967); Noyes, *J. Chem. Phys.*, **48**, 323(1968); **49**, 3741(1968); Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3739(1968).]

# 第八章　绝　对　熵

在热力学中，我们谈到体系的能和熵时，一般只涉及它们的变化. 这种情况在热力学第一和第二定律中表现得特别突出. 在热力学第二定律中，温标倒是绝对的，零点是在绝对零度上. 在统计力学中，分子的配分函数值与分子的能量标度零点的选取有关，但一般都选取分子的基态能级为能量标度的零点. 这样，对热力学体系来说，相当于选取体系在绝对零度时的能为能量标度的零点. 我们也可把体系在绝对零点时的熵选为熵标度的零点. 在热力学第一和第二定律中，应该说，能和熵也是在一定的标度下表达出来的，只是标度的零点一般定在变化初态的能和熵上，而这样的零点显然并无绝对意义. 在热力学第三定律中，体系的熵却采用了绝对标度，并根据低温下进行的过程的特点，把熵标度的零点放在体系在绝对零度时的熵值上. 这样，从热力学第二定律到第三定律，统计力学和热力学以及微观和宏观之间的相互呼应成为越来越自然，而且也变得越来越必要了. 本章将着重交待热力学体系的绝对熵和有关的热力学第三定律. 而为热力学第三定律奠定了基础的是物理化学家奈恩斯特(Nernst)提出的热定理(1906).

## §22　熵的各种来源和统计熵

如果分子的运动可以区别成一系列独立的运动形式的话，那么每一种运动形式都会对体系的熵作出相应的贡献. 就气体来说，分子的平动、转动和振动等热运动都会贡献出相应的平动熵、转动熵和振动熵等热熵，而它们的总和称为气体的光谱熵或统计熵. 除起源于热运动的熵外，体系也可以从构型的无序中取得构型熵. 在液体和固体中，运动形式比较复杂，熵的来源也比较复杂.

在这里，我们将从气体的平动熵谈起，然后交待气体统计熵的统计原理，最后我们将分析和探讨体系的热熵和构型熵的实质问题.

### 22-1　平动子体系的绝对熵和萨古-太特洛德方程

现在考虑一个由 $N$ 个独立的三维平动子组成的热力学体系，平动子的质量设为 $m$，体系的平动能、体积和温度各设为 $E$、$V$ 和 $T$. 这个体系的微观状态数为

$$\Omega=\frac{Q_{\mathrm{Tr}}^{N}}{N!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{Tr}}}{kT}}$$

式中

$$Q_{\mathrm{Tr}}=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$E_{\mathrm{Tr}}=\frac{3}{2}NkT$$

这样，我们可以根据玻耳兹曼关系给出，上述平动子体系的熵函数为

$$S_{\mathrm{Tr}}=Nk\left[\frac{3}{2}\ln T+\ln V-\ln N+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)+\frac{5}{2}\right]$$

平动子体系的体积为 $V=NkT/P$，式中压力 $P$ 的单位当为达因·厘米$^{-2}$，而一个大气压相当于 $1.0133\times10^6$ 达因·厘米$^{-2}$. 这样，我们可以得出

$$\begin{aligned}S_{\mathrm{Tr}}&=Nk\left\{\ln\frac{M^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}}{P}+\ln\left[\left(\frac{2\pi}{N_0h^2}\right)^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}\right]+\frac{5}{2}-\ln(1.0133\times10^6)\right\}\\&=Nk\left[\ln\frac{M^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}}{P}-1.164\right]\end{aligned}$$

式中 $M=N_0m$. 这个公式一般称为萨古-太特洛德方程(1911,1912).

上面的方程给出的是平动子体系熵函数的绝对值，可以称为平动子体系的绝对熵. 平动子是只有平动自由度的抽象的子，它没有内部结构和其他运动自由度. 而一个实际的气体分子在执行平动的同时，也在执行着其他形式的运动. 因此，对一个气体来说，熵的来源是很多的，而其中平动作出的贡献称为体系的平动熵. 前面的方程实际上也为完全气体给出了平动熵的绝对值，即起源于分子平动的绝对熵.

在热力学中，我们可为一克分子完全气体给出，平动熵的微变公式为

$$\mathrm{d}\,\widetilde{S}_{\mathrm{Tr}}=R\mathrm{d}\ln\widetilde{V}+\frac{3}{2}R\mathrm{d}\ln T$$

从而可以得出

$$\widetilde{S}_{\mathrm{Tr}}=R\left[\ln\widetilde{V}+\frac{3}{2}\ln T\right]+A=R\left[\frac{5}{2}\ln T-\ln P\right]+A'$$

或

$$\begin{aligned}(\widetilde{S}_{\mathrm{Tr}})_2-(\widetilde{S}_{\mathrm{Tr}})_1&=R\left[\ln\frac{\widetilde{V}_2}{\widetilde{V}_1}+\frac{3}{2}\ln\frac{T_2}{T_1}\right]\\&=R\left[\frac{5}{2}\ln\frac{T_2}{T_1}-\ln\frac{P_2}{P_1}\right]\end{aligned}$$

在热力学中，至少在第一和第二定律中，我们一般只涉及熵的变化，而熵的绝对值或绝对熵是根据统计力学和第三定律得出的新事物.

## 22-2 气体的统计熵及其计算的实例

气体分子一般执行着平动、转动和振动第三种形式的热运动，它的配分函数可

以写成

$$Q=Q_{\mathrm{Tr}}Q_{\mathrm{R}}Q_{\mathrm{V}}$$

而只考虑这三种运动形式时，气体的微观状态数为

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{Q_{\mathrm{Tr}}^{N}}{N!}Q_{\mathrm{R}}^{N}Q_{\mathrm{V}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{Tr}}+E_{\mathrm{R}}+E_{\mathrm{V}}}{kT}} \\ &= \left[\frac{Q_{\mathrm{Tr}}^{N}}{N!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{Tr}}}{kT}}\right]\times\left[Q_{\mathrm{R}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{R}}}{kT}}\right]\times\left[Q_{\mathrm{V}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{V}}}{kT}}\right]\end{aligned}$$

而气体的热熵为

$$\begin{aligned}S &= k\ln\Omega = k\ln\left[\frac{Q_{\mathrm{Tr}}^{N}}{N!}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{Tr}}}{kT}}\right]+k\ln\left[Q_{\mathrm{R}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{R}}}{kT}}\right]+k\ln\left[Q_{\mathrm{V}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{V}}}{kT}}\right] \\ &= S_{\mathrm{Tr}}+S_{\mathrm{R}}+S_{\mathrm{V}}\end{aligned}$$

式中第一项为气体的平动熵，第二和第三项各为分子的转动和振动对气体的熵所作的贡献，一般称为气体的转动熵和振动熵. 下面给出，从转动和振动配分函数求算转动熵和振动熵的公式各为

$$S_{\mathrm{R}}=k\ln\left[Q_{\mathrm{R}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{R}}}{kT}}\right]=Nk\frac{\partial(T\ln Q_{\mathrm{R}})}{\partial T}$$

和

$$S_{\mathrm{V}}=k\ln\left[Q_{\mathrm{V}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{V}}}{kT}}\right]=Nk\frac{\partial(T\ln Q_{\mathrm{V}})}{\partial T}$$

由此可见，我们也可以得出气体的转动熵和振动熵的绝对值，即起源于分子的转动和振动的绝对熵. 如果气体分子内部还有配分函数为 $Q_{\mathrm{X}}$ 的运动形式 X 时，那么这个运动形式对气体的熵的贡献为

$$S_{\mathrm{X}}=k\ln\left[Q_{\mathrm{X}}^{N}\mathrm{e}^{\frac{E_{\mathrm{X}}}{kT}}\right]=Nk\frac{\partial(T\ln Q_{\mathrm{X}})}{\partial T}$$

例如，对 NO 和 $O_2$ 气等个别气体来说，我们也需要考虑分子的电子运动对熵的贡献. 对上述热运动熵公式来说，分子能量标度零点的取法并无影响，而分子的零点运动对气体的热运动熵并无贡献.

对具有直线构型的分子来说，当 $T\gg\Theta_{\mathrm{R}}$ 时，分子的转动配分函数为

$$Q_{\mathrm{R}}=\frac{8\pi^{2}IkT}{\sigma h^{2}}$$

从而可以给出气体的转动熵为

$$\begin{aligned}S_{\mathrm{R}} &= Nk\left[\ln Q_{\mathrm{R}}+T\frac{\partial\ln Q_{\mathrm{R}}}{\partial T}\right] \\ &= Nk\left[\ln T+\ln(I\times10^{40})-\ln\sigma+\left(\ln\frac{8\pi^{2}k\cdot10^{-40}}{h^{2}}\right)+1\right] \\ &= Nk\left[\ln T+\ln(I\times10^{40})-\ln\sigma-2.695\right]\end{aligned}$$

式中 $I$ 为以克·厘米$^2$ 为单位表出的分子的转动惯量值. 对非直线型的分子来说，

分子的经典转动配分函数为

$$Q_R = \frac{\sqrt{\pi}(8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}}(I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}$$

不难得出，气体的转动熵公式为

$$S_R = Nk\left[\frac{3}{2}\ln T + \frac{1}{2}\ln(I_A I_B I_C \times 10^{120}) - \ln\sigma - 3.471\right]$$

式中 $I_A$，$I_B$ 和 $I_C$ 各为以克·厘米$^2$ 表出的转动惯量组元. 分子的第 $i$ 个简正振动方式对气体振动熵的贡献为

$$(S_V)_i = Nk\frac{\partial[T\ln(Q_V)_i]}{\partial T} = -Nk\frac{\partial}{\partial T}[T\ln(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})]$$

$$= Nk\left[-\ln(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) + \frac{\frac{h\nu_i}{kT}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}-1}\right]$$

式中 $\nu_i$ 为这个简正振动方式的基本频率。而气体的振动熵当为

$$S_V = Nk\sum_i\left[-\ln(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) + \frac{\frac{h\nu_i}{kT}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}-1\right]$$

上面的分析及其结果指出，只要我们掌握了分子的分子质量 $M$ 转动惯量 $I$ 或 $I_A$，$I_B$，$I_C$ 以及分子各个简正振动方式的基本频率 $\nu_i$，就有可能为这种分子组成的完全气体，求算平动熵、转动熵和振动熵. 由于分子的这些数据往往是从分子光谱中得出的，气体平动熵、转动熵和振动熵计算值的总和一般称为气体的光谱熵或统计熵. 而值得指出，在计算气体的统计熵时，我们把气体看成独立的离域子体系，从而没有考虑分子间的相互作用等所引起的气体的不完全性.

现在我们要以 HCl 和 $H_2O$ 气体为实例，计算它们在 298.2°K和一大气压下时的光谱熵或统计熵.

在 298.2°K和一个大气压下，HCl 气作为一克分子完全气体时的平动熵为

$$\widetilde{S}_{Tr} = R\left[\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln P - 1.164\right]$$

$$= 1.987 \times \left[\frac{3}{2}\ln 36.46 + \frac{5}{2}\ln 298.2 - 1.164\right]$$

$$= 36.72 \text{ 熵单位}$$

表 22-1 给出从光谱中取得的 HCl 分子的转动和振动能谱数据①，它们是 HCl 气中 $HCl^{35}$ 和 $HCl^{37}$ 分子给出的权衡平均值. 根据表 22-1 中的数据，我们可以为各个

① Colby, Meyer and Bronk, *Astrophys. J.*, **50**, 251(1919)；见 Taylor and Glasstone, A Treatise on Physical Chemistry, Vol. I. Atomistics and Thermodynamics(1942), 578—581

**表 22-1　HCl 分子的能谱和有关函数的数据**

| v | $J$ | $\tilde{\nu}$(厘米$^{-1}$) [$\varepsilon(v,J)/hc$] | $e^{-\varepsilon/kT}$ | $\omega e^{-\varepsilon/kT}$ | $\omega\epsilon e^{-\varepsilon/kT}$ ($10^{-15}$尔) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0.0 | 1.0000 | 1.0000 | 0.00 |
| | 1 | 20.9 | 0.9041 | 2.7123 | 11.26 |
| | 2 | 62.8 | 0.7387 | 3.6935 | 46.95 |
| | 3 | 125.7 | 0.5453 | 3.8171 | 95.27 |
| | 4 | 209.3 | 0.3643 | 3.2787 | 136.27 |
| | 5 | 313.3 | 0.2206 | 2.4266 | 150.96 |
| | 6 | 438.9 | 0.1204 | 1.5652 | 136.40 |
| | 7 | 584.1 | 0.0597 | 0.8955 | 103.86 |
| | 8 | 750.6 | 0.0268 | 0.4556 | 67.90 |
| | 9 | 937.5 | 0.0109 | 0.2071 | 38.55 |
| | 10 | 1143.9 | 0.0040 | 0.0840 | 19.08 |
| | 11 | 1372.0 | 0.0013 | 0.0299 | 8.15 |
| | 12 | 1618.4 | 0.00041 | 0.0103 | 3.30 |
| | 13 | 1886.1 | 0.00011 | 0 0030 | 1.12 |
| | 14 | 2172.5 | 0.00003 | 0.0009 | 0.38 |
| | 15 | 2451.3 | 0.00001 | 0.0003 | 0.12 |
| | … | ……… | ………… | —— | —— |
| | … | ……… | ………… | 20.18 | 818.72 |
| 1 | 0 | 2886.1 | 0.00000 | 0.0000 | 0.000 |
| | 1 | 2906.5 | 0.00000 | 0.0000 | 0.000 |

能级求算函数．

$$e^{-\varepsilon(v,J)/kT}$$

$$\omega(v,J)e^{-\varepsilon(v,J)/kT}$$

$$\omega(v,J)\varepsilon(v,J)e^{-\varepsilon(v,J)/kT}$$

并将结果也列在表 22-1 中．从表 22-1 中可见，HCl 分子在 298.2°K的振动配分函数 $Q_V=1$，而转动配分函数 $Q_R=20.18$．因此，分子的振动对室温下 HCl 气的熵并无贡献，而在 298.2°K下一克分子 HCl 气的转动熵为

$$\begin{aligned}\tilde{S}_R &= R\left[\ln Q_R + T\frac{\partial \ln Q_R}{\partial T}\right]\\ &= R\left[\ln Q_R + \frac{1}{kTQ_R}\sum_J \omega(J)\varepsilon(J)e^{-\varepsilon(J)/kT}\right]\\ &= 1.987\times\left[\ln 20.18 + \frac{1}{1.381\times 10^{-16}\times 298.2\times 20.18}\times 818.72\times 10^{-15}\right]\\ &= 7.93\ \text{熵单位}\end{aligned}$$

最后，我们可以为 298.2°K和一大气压下的 HCl 气给出

| | | |
|---|---|---|
| 平动熵 | $\tilde{S}_{Tr}$ | 36.72 |
| 转动熵 | $\tilde{S}_R$ | 7.93 |
| 振动熵 | $\tilde{S}_V$ | 0.00 |
| 统计熵 | $\tilde{S}^{\circ}_{298.2}$ | 44.65 熵单位 |

在 298.2°K和一大气压下，$H_2O$ 气作为一克分子完全气体时的平动熵为

$$\tilde{S}_{Tr}=R\left[\frac{3}{2}\ln M+\frac{5}{2}\ln T-\ln P-1.164\right]$$

$$=1.987\times\left[\frac{3}{2}\ln 18.02+\frac{5}{2}\ln 298.2-1.164\right]$$

$$=34.61\text{ 熵单位}$$

非直线型的 $H_2O$ 分子的转动惯量有三个组元 $I_A$，$I_B$ 和 $I_C$，它们各为 1.024，2.947 和 $1.921\times10^{-40}$克·厘米$^2$. 一克分子 $H_2O$ 气在 298.2°K下的转动熵为

$$\tilde{S}_R=R\left[\frac{3}{2}\ln T+\frac{1}{2}\ln(I_AI_BI_C\times10^{120})-\ln\sigma-3.471\right]$$

$$=1.987\times\left[\frac{3}{2}\ln 298.2+\frac{1}{2}\ln(1.024\times2.947\times1.921)-\ln 2-3.471\right]$$

$$=10.46\text{ 熵单位}$$

分子有三个振动自由度，它们的简正振动频率 $\nu_1$，$\nu_2$ 和 $\nu_3$ 各为 3,652，1,592 和 3,756厘米$^{-1}$，相应的振动配分函数在 298.2°K下各为

$$(Q_V)_1=(Q_V)_2=(Q_V)_3=1.000$$

从而 $H_2O$ 气在室温下的振动熵为

$$\tilde{S}_V=(\tilde{S}_V)_1+(\tilde{S}_V)_2+(\tilde{S}_V)_3=0.000$$

最后，我们可以为 298.2°K和大气压下的一克分子理想化了的 $H_2O$ 气给出统计熵如下：

| | | |
|---|---|---|
| 平动熵 | $\tilde{S}_{Tr}$ | 34.61 |
| 转动熵 | $\tilde{S}_R$ | 10.46 |
| 振动熵 | $\tilde{S}_V$ | 0.00 |
| 统计熵 | $\tilde{S}^{\circ}_{298.2}$ | 45.07 熵单位 |

## 22-3 热熵和构型熵

分子的每一种运动形式都会对气体的熵有所贡献. 但在分子的各种运动形式中，平动、转动和振动等称为热运动形式，它们对体系的熵的贡献称为热熵. 体系的热能和热熵都能在体系升降温度时吞吐. 另外一类是在一般温度范围内不能吞吐能量的运动形式，从而它们所贡献的熵也不能在一般温度范围内吞吐. 现设分子的

这一类运动形式有 X，Y，…，其中可能包括分子的电子运动以及一系列甚至未被认识和不可穷尽的运动形式，只要它们在一般温度范围内不能吞吐热能，就会给出下列形式的配分函数：

$$(Q_0)_X=(\omega_1)_X+(\omega_2)_X e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)_X/kT}+\cdots\doteq(\omega_1)_X$$

$$(Q_0)_Y=(\omega_1)_Y+(\omega_2)_Y e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)_Y/kT}+\cdots\doteq(\omega_1)_Y$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

这样，在一般温度范围内，这些运动形式对熵的贡献是不随温度而改变的，即

$$\begin{aligned}S_X+S_Y+\cdots&=k\ln(\omega_1)_X^N+k\ln(\omega_1)_Y^N+\cdots\\&=Nk\ln(\omega_1)_X+Nk\ln(\omega_1)_Y+\cdots\end{aligned}$$

式中 $(\omega_1)_X^N$ 和 $(\omega_1)_Y^N$ 等各为运动形式 X 和 Y 等使体系产生的不同构型数，而它们贡献的熵显为构型的无序所产生的构型熵. 当然，体系还可以拥有其他来源的构型熵.

综上所述，对应于分子的每一种运动形式，气体的熵，不论是热熵或构型熵，都是绝对的. 但对分子的不可穷尽的全部运动形式来说，我们还不便谈到气体的绝对熵.

对个别分子来说，电子运动也可以是一种能在一般温度范围内吞吐热能和热熵的运动形式. 这样的分子有第四章的 § 9 中已经谈到的氧化氮和氧分子等. 而对一般分子来说，激发电子状态往往需要分子本身所不能承受的高温. 我们所指的一般温度范围不包括这样的高温. 另外，像核自旋这样的运动形式，在一般温度范围内对体系贡献的是构型熵. 而我们不难论证，在 $T\simeq0.00001$ °K 上下，体系的核自旋熵却也是一种能在升降温度的过程中吞吐的热熵. 这样的低温也不属于一般温度范围.

在测量和计算熵时，我们主要着眼于体系的热熵. 在一般温度范围内吞吐的既是热熵，我们在量热实验中测量的就只能是热熵了. 如果分子内部的全部运动形式是不可穷尽的话，能在一定温度范围内表现出来的热运动形式却并不难于明确，而实际上也已经明确了. 这正是我们计算气体的统计熵的根据所在. 因此，我们能在实验中测量和在理论中计算以及使实验和理论相互核对的正是气体的热熵.

虽然这样，我们也还需要考虑体系的构型熵问题. 为什么这样说呢？我们知道，随着体系从气态进入液态和固态，运动情况会变得十分错综复杂，而热熵与构型熵一般是互相牵连的. 但只要是构型熵，它在转化为热熵之前，就会基本上不随温度的升降而有所增减. 下面要通过混合构型熵和不对称直线型分子晶体的取向构型熵等实例来阐明这个问题.

现在我们先来谈谈混合构型熵问题.

在第五章的 § 13 中曾给出，混合定域子体系的微观状态数为

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} Q_A^{N_A} Q_B^{N_B} e^{(E_A+E_B)/kT}$$
$$= \left[\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}\right] \times \left[Q_A^{N_A} e^{E_A/kT}\right] \times \left[Q_B^{N_B} e^{E_B/kT}\right]$$

式中第一个因子是 $N_A$ 个子 A 和 $N_B$ 个子 B 安排在$(N_A+N_B)$个定点上所能产生的混合构型能. 当然,这里的子 A 和子 B 必须是两种不全同而可以分辨的子. 产生混合构型的基础应该是不全同的子的可分辨性. 这个体系的熵为

$$S = k\ln\Omega$$
$$= k\ln\left[\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}\right] + k\ln\left[Q_A^{N_A} e^{E_A/kT}\right] + k\ln\left[Q_B^{N_B} e^{E_B/kT}\right]$$
$$= S_M + S_A + S_B$$

式中第二项为 $N_A$ 个定域子 A 的热熵,第三项为 $N_B$ 个定域子 B 的热熵,而第一项称为体系的混合构型熵,它起源于体系的混合构型数,即

$$S_M = k\ln\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$$
$$= k[(N_A + N_B)\ln(N_A + N_B) - N_A\ln N_A - N_B\ln N_B] \geqslant 0$$

现设体系中子的总数为 $N$,即 $N=N_A+N_B$,而定域子 A 和 B 所占的分数各为 $x_A$ 和 $x_B$,则这个体系的混合构型熵为

$$S_M = -Nk[x_A\ln x_A + x_B\ln x_B] \geqslant 0$$

如果我们能在实验上证实这个混合熵公式的话,我们同时也检验了关于混合熵起源的假设. 而这个公式确已在 AgCl 与 AgBr 形成固溶体的实例中予以证实[①]. 伊斯曼(Eastman)和米尔纳(Milner)利用化学热力学原理和电动势的测定结果给出,在 298°K 下固溶体形成过程


$$0.272AgCl + 0.728\ AgBr \rightarrow Ag(Cl_{0.272}Br_{0.728})$$

的标准自由焓变 $\Delta G^{\circ}_{298}$ 和标准焓变 $\Delta H^{\circ}_{298}$ 各为 $-254$ 和 81 卡,从而可以得出,它的标准熵变为

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \frac{\Delta H^{\circ}_{298}\Delta G^{\circ}_{298}}{T} = \frac{81-(-254)}{298} = 1.12 \text{ 熵单位}$$

而根据上面的混合熵公式,这个固溶体的混合构型熵当为

$$S_M = -R[0.272\ln 0.272 + 0.728\ln 0.728] = 1.16$$

熵单位这两个结果显然是吻合的.

对于混合定域子体系的混合熵公式,人们不免会提出这样的问题:在一个实际的固溶体中,如果 $N_A$ 个子 A 和 $N_B$ 个子 B 在$(N_A+N_B)$个定点上的分布已经固

① Eastman and Milner, *J. Chem. Phys.*, **1**, 444(1933).

定，而事实又往往是这样，那么应该只有一个混合构型，为什么还要按$\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!\ N_B!}$个混合构型来计算体系的混合熵呢？这个问题很有意义.但澄清这个问题需要一番分析和说明.

现在考虑 $N_A$ 个子 A 组成的体系(A)和 $N_B$ 个子 B 组成的体系(B)以及它们混合后形成的溶体(A,B).

现设在温度 $T_f$ 以上，溶体(A,B)中的子 A 和子 B 可以通过扩散，不断交换位置，而在这个温度以下，由于动力学原因，溶体中子 A 和子 B 的位置将受到冻结.这个温度不妨称为溶体的冻结温度.一般体系的冻结温度 $T_f$ 都在它的凝固点 $T_m$ 以下.在冻结温度以上，溶体的混合构型数当为$\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!\ N_B!}$，而这个构型数给出的正是前面的混合熵公式.这个结论是明确的，问题在于溶体在冻结温度以下时，情况又会怎样？但我们还不忙直接回答这个问题.下面我们先要交代一下混合构型能的概念.

在独立子体系(A)和(B)的等温等压混合过程中，能函数和焓函数应该不会改变，而熵函数会按前面的混合熵公式上增，即 $\Delta E=\Delta H=0$，$\Delta S=S_M$.气体的不可逆混合过程大体上属于这个情况.而对凝聚态体系(A)和(B)的等温等压混合过程来说，焓函数一般会有所增高，这个增量一般称为混合构型能，而熵函数仍应按混合熵公式上增，即 $\Delta H\doteq\Delta E=E_M>0$，$\Delta S=S_M$.这个混合过程一般也是不可逆的过程，即 $\Delta G<0$，但温度降至转化温度 $T_t$，而若 $T_t=\frac{E_M}{S_M}$时，这个等温等压混合过程的自由焓变 $\Delta G_{T_t}=0$，从而将是一个可逆过程.

关于混合构型能的意义，我们将在第十四章的 § 37 中详细介绍.这里我们暂且交代一个轮廓.为了简单和具体，我们不妨假设，在液态或固态的体系(A)和(B)以及溶体(A,B)中，每个子周围有 $c$ 个近邻的子，即子的配位数为 $c$.这样，在体系(A)和(B)中当各有$\frac{1}{2}cN_A$ 对 A-A 近邻和$\frac{1}{2}cN_B$ 对 B-B 近邻，并设每对 A-A 和 B-B 近邻的作用对体系能量函数的贡献各为$-\phi_{AA}$和$-\phi_{BB}$，则体系(A)和(B)的构型能各为

$$(E_K)_{(A)}=-\frac{1}{2}cN_A\phi_{AA}$$

$$(E_K)_{(B)}=-\frac{1}{2}cN_B\phi_{BB}$$

则不难论证，溶体(A,B)的构型能可以表达为

$$\begin{aligned}(E_K)_{(A,B)}&=-\frac{1}{2}cN_A\phi_{AA}-\frac{1}{2}cN_B\phi_{BB}+N_{AB}\phi\\&=(E_K)_{(A)}+(E_K)_{(B)}+E_M\end{aligned}$$

式中混合构型能为 $E_M = N_{AB}\phi$，而 $N_{AB}$ 为溶体中 A-B 近邻的对数，$\phi$ 为体系(A)和(B)混合成溶体(A,B)时每出现一对 A-B 近邻所引起的位能增量，可以称为分子 A 和 B 的互换能. 而且不难给出

$$-\phi = \phi_{AB} - \frac{1}{2}\phi_{AA} - \frac{1}{2}\phi_{BB}$$

现在我们只考虑 $\phi > 0$ 的场合，这样，混合构型能 $E_M > 0$. 因此，溶体的混合构型能是体系在混合成溶体时位能的增量. 前面 AgCl 和 AgBr 混合而成的固溶体就是属于这一种场合的实例. 在这个实例中，混合构型能 $E_M = 81$ 卡. 而在这个具体场合中，混合构型能的起因也是不难自明的.

现在可以回来考虑混合构型熵问题了. 设想溶体(A,B)的转化温度高于冻结温度，则溶体在可逆的降温过程中达到转化温度 $T_t$ 和以下时将吐出它的混合构型能和混合构型熵，而溶体(A,B)则瓦解为体系(A)和(B). 在这样的场合中，混合构型熵终于转化为能在降温过程中倾吐出来的热熵了. 但在不少实例中，固溶体(A,B)的转化温度要比冻结温度低，即 $T_t < T_f$. 这样，在降温过程中，固溶体将由于动力学原因，得不到改变构型以及倾吐混合构型能和混合构型熵的机会，从而它的混合构型能和混合构型熵将被保留在固溶体中. 因此，尽管在冻结温度以下，固溶体(A,B)已被冻结为 $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!}$ 个混合构型中的某一个混合构型，但只要它还没有把混合构型能和混合构型熵倾吐出来，并瓦解成为体系(A)和(B)，它的混合构型熵仍为前面混合熵公式给出的 $S_M$，而它被冻结下来的那一个混合构型应该看成 $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!}$ 个混合构型的“全权代表”.

现在我们可以交代一下不对称直线型分子晶体的取向构型熵问题了.

不妨考虑不对称的双原子分子 AB. 在这种分子的晶体中，我们可以设想图 22-1中所示意的分子取向构型. 在图中箭头和箭尾各代表 AB 分子中的原子 A 和 B. 图中的构型(甲)是一种取向井然有序的构型，而(乙)中的构型却是取向无序的构型. 对一个由 $N$ 个 AB 分子组成的晶体来说，分子取向构型的总数当为 $2^N$，实际上，取向无序的构型数亦为 $2^N$.

现在我们假设，晶体的冻结温度为 $T_f$. 在这个温度以上，晶体可以改变它的取向构型，而在冻结温度以下，晶体的取向构型将被冻结.

我们再假设，在有序取向和无序取向构型中时，晶体的取向构型能分别为 0 和 $E_O$. 从有序取向构型到无序取向构型，分子间的每一对 A-A 和 B-B 型接触是由两个 A-B 型接触变成的，并使晶体的位能也相应地增加 $\phi$，从而不难得出

$$E_O = N_{AA}\phi > 0$$

式中 $N_{AA}$ 为无序取向构型中 A-A 型分子间接触的个数，也就是 A-A 和 B-B 型接触的对数. 不难进一步论证，当 AB 分子中原子 A 和 B 的差别越大，$\phi$ 和 $E_O$ 也越大.

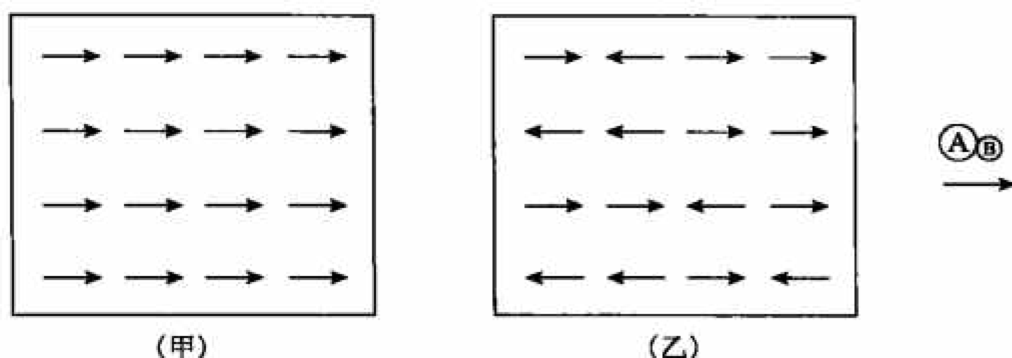



图 22-1 不对称的双原子分子 AB 在晶体中的取向构型示意：
(甲)取向有序的构型；(乙)取向无序的构型

现在我们可以进一步分析晶体的取向构型熵问题了.

晶体的无序取向构型数为 $2^N$，这当给出，晶体的取向构型熵为

$$S_O = k\ln 2^N = Nk\ln 2$$

那么，晶体的取向构型熵和取向构型能的来历又怎样呢？如果追溯起来，这样的构型能和构型熵的来源不能不是作为晶体前身的气体的热能和热熵. 在气体凝聚成晶体的过程中，有那么一部分热能和热熵变成了晶体的取向构型能和取向构型熵.

那么，在晶体的降温过程中，它的取向构型能和取向构型熵的前途又会怎样？

现在定义 $T_t$ 为晶体无序取向构型转化为有序取向构型的转化温度，则可不难论证，在转化温度以上时，$E_O < TS_O$，而在转化温度时，$E_O = T_t S_O$，从而得出 $T_t = \frac{E_O}{S_O} = E_O/Nk\ln 2$.

不妨先考虑一个冻结温度低于转化温度的晶体. 在可逆的降温过程中，这样的晶体将在温度 $T_t$ 时倾吐它的取向构型能和取向构型熵，并从无序取向构型进入有序取向构型. 在不对称双原子分子 HCl 和 HI 等中，原子 H 与 Cl 或 I 的差别较大，$\phi$ 和 $E_O$ 也较大. 因此，HCl 和 HI 晶体的转化温度比较高，它们在降温过程中的表现属于这个类型.

而对 CO 晶体和 $N_2O$ 晶体来说，转化温度却低于冻结温度. 这样，当晶体还没有降到它的转化温度时，它的无序取向构型已被冻结，从而无法得到倾吐取向构型能和取向构型熵的机会，而来自气体热能和热熵的这一部分能和熵将被永远保留在晶体中. 在这样的场合中，应该把晶体冻结在其中的那个无序取向构型也看成 $2^N$ 个无序取向构型的“全权代表”.

## § 23 量热熵及其与统计熵的对比

前面我们已经交待了计算气体统计熵的原理和方法，而组成统计熵的平动熵、转动熵和振动熵一般应该在气体的降温过程中全部倾吐出来. 在量热实验中，我们可以测量一个体系在降温过程中倾吐出来的热熵，而这样得出的熵值称为体系的量热

熵. 气体的量热熵与统计熵进行对比后一般会帮助我们了解很多有意义的情况.

### 23-1 量热熵及其测定

气体或其他体系在温度 $T$°K和一大气压下的量热熵 $\mathscr{S}^{\circ}{}_{\mathrm{T}}$ 是它在可逆降温过程中所倾吐的全部热熵. 为了取得气体的量热熵,我们一般可以测定体系在整个温度范围内的克分子等压比热$\widetilde{C}_P$ 和相变的克分子潜热$\widetilde{L}_{\mathrm{m}}$(熔化热)和$\widetilde{L}_{\mathrm{b}}$(蒸发热)等. 有了这些比热和潜热等量热学数据,我们就可按下式求算气体的克分子量热熵:

$$\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{\mathrm{T}} = \int_0^{T_{\mathrm{m}}} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T + \frac{\widetilde{L}_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{m}}} + \int_{T_{\mathrm{m}}}^{T_{\mathrm{b}}} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T + \frac{\widetilde{L}_{\mathrm{b}}}{T_{\mathrm{b}}} + \int_{T_{\mathrm{b}}}^{T} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T$$

对有些体系来说,体系在凝固点 $T_{\mathrm{m}}$ 以下还有可能进行相变. 遇到这种情况时,还必须追加与这些相变有关的熵值. 例如,在温度 $T_{\mathrm{s}}$ 上有一个潜热为$\widetilde{L}_{\mathrm{s}}$ 的相变,则应追加有关的熵值$\dfrac{\widetilde{L}_{\mathrm{s}}}{T_{\mathrm{s}}}$.

实际上,低温量热也不可能真正进行到 0°K,而只能进行到 0°K以上的某一温度 $T'$,一般 $T'$约为 10°K. 在这里,关于体系达到~10°K这样的低温还没有吐出的热熵,我们只要考虑晶体的振动熵就可以了. 而在这样的低温下,晶体的残余振动熵可按德拜立方定律,即

$$\widetilde{C}_P = aT^3$$

进行估算. 现设体系在 $T'$时的克分子比热为$(\widetilde{C}_P)_{T'}$,则晶体的残余振动熵可求算如下:

$$\int_0^{T'} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T = \int_0^{T'} \frac{aT^3}{T}\mathrm{d}T = \frac{1}{3}(\widetilde{C}_P)_{T'}$$

最后,我们可以给出求算量热熵的公式如下:

$$\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{\mathrm{T}} = \frac{1}{3}(\widetilde{C}_P)_{T'} + \int_{T'}^{T_{\mathrm{m}}} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T + \frac{\widetilde{L}_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{m}}} + \int_{T_{\mathrm{m}}}^{T_{\mathrm{b}}} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T$$
$$+ \frac{\widetilde{L}_{\mathrm{b}}}{T_{\mathrm{b}}} + \int_{T_{\mathrm{b}}}^{T} \frac{\widetilde{C}_P}{T}\mathrm{d}T$$

为了便于对比气体的量热熵和统计熵,我们还须为气体的量热熵修正气体的不完全性,即清除实际气体中分子间存在相互作用和分子需要占有一定容积等因素对熵所产生的影响. 而气体的量热熵一般也是按理想化了的气体给出的. 热力学给出的麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

应该既适用于完全气体,也适用于不完全气体. 对 $T$°K的一克分子不完全气体来

说，当压力从 $P\to 0$ 大气压时，量热熵的相应变化为

$$\widetilde{\mathscr{S}}_T \to \widetilde{\mathscr{S}}_T + \int_P^0 \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \widetilde{\mathscr{S}}_T + \int_P^0 \left[-\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P$$

不完全气体在很低压力下的行为当与完全气体者一致. 这样，我们可按完全气体的公式

$$-\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P}$$

考虑将上面降低了压力的气体重行压缩，即使压力从 $0\to P$ 大气压，则气体的量热熵当从

$$\widetilde{\mathscr{S}}_T + \int_P^0 \left[-\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \to \widetilde{\mathscr{S}}_T + \int_P^0 \left[-\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P\right] + \int_0^P \left[-\frac{R}{P}\right]\mathrm{d}P$$

$$= \widetilde{\mathscr{S}}_T + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]\mathrm{d}P$$

现设温度 $T$°K和 $P$ 大气压下的不完全气体的量热熵为$\mathscr{S}'_T$，而修正了气体不完全性后的量热熵设为 $\mathscr{S}_T$，则可得出

$$\widetilde{\mathscr{S}}_T = \widetilde{\mathscr{S}'}_T + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]\mathrm{d}P$$

通常我们可从伯特洛(Berthelot)状态方程的改进式

$$P\widetilde{V} = RT\left[1 + \frac{9PT_c}{128P_cT}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

给出

$$\left(\frac{\partial \widetilde{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{27RT_c^3}{32P_cT^3}$$

代入前式后，得出

$$\widetilde{\mathscr{S}}_T = \widetilde{\mathscr{S}'}_T + \frac{27RT_c^3}{32P_cT^3}$$

式中 $T_c$ 和 $P_c$ 各为这个不完全气体的临界温度和临界压力.

图 23-1 示出氯化氢的比热曲线[①]. 固态氯化氢在 98.36°K有一个相变，转化热为 284.3 卡 · 克分子$^{-1}$. 氯化氢的熔点为 158.91°K，熔化热为 476.0 卡 · 克分子$^{-1}$. 它的沸点为 188.07°K，蒸发热为 3860卡 · 克分子$^{-1}$. 上面的比热曲线和相

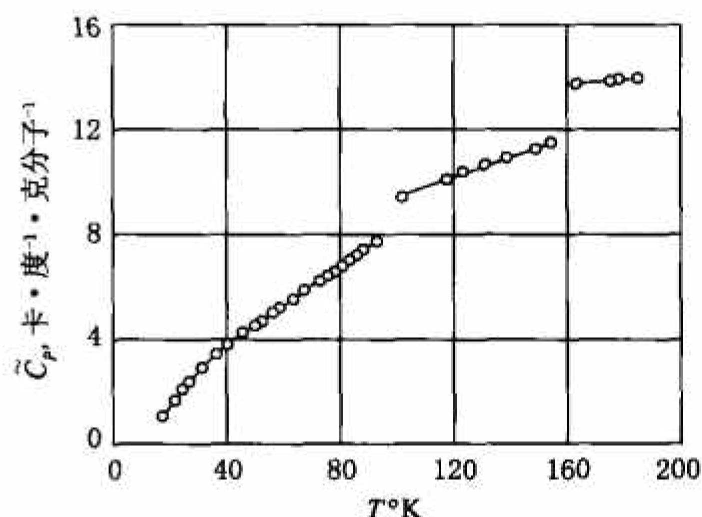



图 23-1 氯化氢的比热曲线(16—188.1°K)

① Giauque and Wiebe, *J. A. C. S.*, **51**, 101(1928).

变数据都是在压力为一大气压的等压过程中得出的. 根据比热曲线，我们可以画出曲线$\frac{\widetilde{C}_P}{T}$-$T$，然后在图中求测曲线下的面积$\int_{T_1}^{T_2}\frac{\widetilde{C}_P}{T}dT$，从而可以给出氯化氢在两个相变温度$T_1$和$T_2$之间所吞的熵值. 从相变温度$T$和潜热$\widetilde{L}$中，也可得出氯化氢在每个相变中所吞入的熵值. 现将氯化氢的量热熵及其各个组成部分列后.

| | |
|---|---|
| **在 98.36°K 以下稳定的固相** | |
| 0→16°K（按德拜立方定律外推） | 0.30 卡·度$^{-1}$·克分子$^{-1}$ |
| 16→98.36°K（图中求积） | 7.06 |
| 固相转变$\left(\frac{284.3}{98.36}\right)$ | 2.89 |
| **在 98.36°K 以上稳定的固相** | |
| 98.36→158.91°K（图中求积） | 5.05 |
| 熔化$\left(\frac{476.0}{158.91}\right)$ | 3.00 |
| **液　　相** | |
| 158.91→188.07°K（图中求积） | 2.36 |
| 蒸发$\left(\frac{3860}{188.07}\right)$ | 20.52 |
| | 41.18±0.1 熵单位 |
| 气体不完全性修正 | 0.1 |
| 在 188.07°K 下 HCl 气作为完全气体时的量热熵$\widetilde{\mathscr{S}}_{188.1}$ | 41.3 熵单位 |

根据同样的原理和方法，我们可以得出理想化了的 HCl 气在其他温度下的量热熵. 在 298.2°K 下，HCl 气作为完全气体的量热熵$\widetilde{\mathscr{S}}_{298.2}$为 44.5 熵单位.

现将 298.2°K 和大气压下 $H_2O$ 气的量热熵的各个组成部分开列于后[①].

| | |
|---|---|
| **固　　相** | |
| 0→10°K（按德拜立方定律外推） | 0.022 卡·度$^{-1}$·克分子$^{-1}$ |
| 10→273.2°K（冰的$\frac{\widetilde{C}_P}{T}$-$T$ 图中求积） | 9.081 |
| 熔化$\left(\frac{1435.70}{273.2}\right)$ | 5.257 |
| **液　　相** | |
| 273.2→298.2°K（水的$\frac{\widetilde{C}_P}{T}$-$T$ 图中求积） | 1.580 |
| 蒸发$\left(\frac{10502.6}{298.2}\right)$ | 35.220 |
| **气　　相** | |
| 压缩$\left(R\ln\frac{23.756^*}{760}\right)$ | −6.886 |
| 气体不完全性修正 | 0.002 |
| $H_2O$ 气在 298.2°K 和大气压下的量热熵$\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_{298.2}$ | 44.288±0.05 熵单位 |

* 水在 298.2°K 的饱和蒸气压为 23.756 毫米汞柱.

① Giauque and Stout, *J. A. C. S.*, **58**, 1144(1936).

## 23-2　若干简单气体的量热熵及其与统计熵的对比

表 23-1 给出若干简单气体在 298.2°K和大气压下的统计熵和量热熵[①]，其中的量热熵都已经过气体不完全性的修正. 从表中可见，对大多数气体来说，量热熵在量热实验误差的范围内，是与统计熵一致的. 这意味着，一般气体在从 $T$°K 开始的可逆的降温过程中吐出的最热熵正是它在 $T$°K 下所拥有的平动熵、转动熵和振动熵等热熵的总和. 但在 $H_2$，$D_2$，CO，$N_2O$，$CH_3D$，$H_2O$ 和 $D_2O$ 等气体的场合中，量热熵要比统计熵小了一、二个熵单位. 这个差额一般称为残余熵，它肯定不是实验和计算误差所造成的. 而这样的结果只能起源于这样的情况：气体在降温过程中没有能把它原有的全部热熵作为量热熵倾吐出来，而统计熵超过量热熵的差额正是冻结在体系中的残余构型熵.

**表 23-1　若干简单气体的量热熵和统计熵以及它们的对比**

| 气　体 | 统计熵 $\tilde{S}^\circ_{298.2}$ | 量热熵 $\tilde{\mathscr{S}}^\circ_{298.2}$ | 残余熵 $\tilde{S}^\circ_{298.2}\sim\tilde{\mathscr{S}}^\circ_{298.2}$ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 31.23 | 29.74 | 1.49 |
| $D_2$ | 34.62 | 33.9 | 0.72 |
| $N_2$ | 45.78 | 45.9 | — |
| $O_2$ | 49.03 | 49.1 | — |
| $Cl_2$ | 53.31 | 53.32 | — |
| $CO_2$ | 51.07 | 51.11 | — |
| HCl | 44.64 | 44.5 | — |
| HBr | 47.48 | 47.6 | — |
| HI | 49.4 | 49.5 | — |
| CO | 47.31 | 46.2 | 1.11 |
| $N_2O$ | 52.58 | 51.44 | 1.14 |
| $CH_4$ | 44.35 | 44.30 | — |
| $CH_3Cl$ | 55.98 | 55.94 | — |
| $CH_3D$ | 39.49* | 36.72* | 2.77 |
| $H_2O$ | 45.10 | 44.28 | 0.82 |
| $H_2S$ | 49.10 | 49.15 | — |
| $D_2O$ | 46.66 | 45.89 | 0.77 |

* 给出的是 $CH_3D$ 在其沸点 99.7°K 的熵值.

在同核双原子分子气体中，$H_2$ 气和 $D_2$ 气是拥有残余熵的. 在直线分子气体中，不对称分子组成的 CO 和 $N_2O$ 气也给出残余熵. 在 $CH_4$，$CH_3Cl$ 和 $CH_3D$ 气中，$CH_3D$ 给出残余熵，而在氢化物 $H_2O$，$H_2S$ 和 $D_2O$ 气中，$H_2O$ 和 $D_2O$ 也给出了残余熵. 下面我们将逐一阐明这些气体拥有残余熵的原因.

① Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics(1939), 211—213; Taylor and Glasstone, A Treatise on Physical Chemistry, Vol. I. (1942), 588.

1. $H_2$ 和 $D_2$ 气的残余熵

根据萨古-太特洛德方程，我们可以得出，$H_2$ 气在 298.2°K和大气压下的平动熵为 28.09 熵单位. 而 $H_2$ 分子的转动配分函数 $Q_R = 8\pi^2 IkT/2h^2$ 给出，$H_2$ 气在 298.2°K的转动熵为 3.08 熵单位. 在这个温度下，振动对 $H_2$ 气的熵并无贡献. 这样，$H_2$ 气的统计熵为 31.17 熵单位.

现在要着重讨论一下 $H_2$ 气的转动熵. 在 298.2°K，$H_2$ 气中 $p$-$H_2$ 和 $o$-$H_2$ 分子数的平衡比为 1∶3，而在 0°K附近当为 1∶0. 因此，在 298.2°K下，一克分子 $H_2$ 气中的 $p$-$H_2$ 分子和 $o$-$H_2$ 分子当分别贡献转动熵$\frac{1}{4}\times(3.08)$和$\frac{3}{4}\times(3.08)$熵单位. 如果在降温过程中，$H_2$ 气如果真是始终达成反应 $p\text{-}H_2 \rightleftharpoons o\text{-}H_2$ 的平衡的话，那么当温度降至 0°K附近时，全部 $H_2$ 分子都将成为 $p$-$H_2$ 分子，而且全部分子都会集中在量子数为 $J=0$ 和简并度为 $\omega=1$ 的转动能级上. 这样，$H_2$ 气就会在降温过程 $T\to 0$°K中倾吐它的全部转动熵，从而也就不会出现残余熵了. 而残余熵的出现说明，在降温过程中，$H_2$ 气中 $p$-$H_2$ 和 $o$-$H_2$ 分子数的比值很可能始终冻结在它们的高温平衡比值 1∶3 上. 而图 9-6 中 $H_2$ 气的转动比热曲线可以证明，事实也正是这样. 因此，当温度降至 0°K附近时，一克分子 $H_2$ 气中当有$\frac{1}{4}N_。$个 $p$-$H_2$ 分子会集中分布在量子数为 $J=0$ 和简并度为 $\omega=1$ 的转动能级上，而$\frac{3}{4}N_。$个 $o$-$H_2$ 分子则将集中分布在量子数为 $J=1$ 和简并度为 $\omega=3$ 的转动能级上. 这样，在 0°K附近，$H_2$ 气的转动构型数为

$$(\omega_1)_R^{\frac{1}{4}N_。}(\omega_2)_R^{\frac{3}{4}N_。}=3^{\frac{3}{4}N_。}$$

相应的转动构型熵为

$$k\ln(3^{\frac{3}{4}N_。})=\frac{3}{4}R\ln 3=1.64 \text{ 熵单位}$$

而表 23-1 中给出，$H_2$ 气的残余熵为 1.49 熵单位. 在 $H_2$ 气中，$\frac{1}{4}N_。$个 $p$-$H_2$ 分子和$\frac{3}{4}N_。$个 $o$-$H_2$ 分子的混合熵

$$S_M=-R\left[\frac{1}{4}\ln\frac{1}{4}+\frac{3}{4}\ln\frac{3}{4}\right]$$

是肯定不可能在量热熵中表现出来的，从而在计算 $H_2$ 气的统计熵时，我们没有考虑这个混合熵.

同理，我们不难得出，$D_2$ 气的转动构型熵当为

$$k\ln[3^{\frac{1}{3}N_。}]=R\left[\frac{1}{3}\ln 3\right]=0.73 \text{ 熵单位}$$

而表 23-1 中给出的残余熵为 0.72 熵单位. 在高温下,$D_2$ 气中 $o$-$D_2$ 和 $p$-$D_2$ 的分子数的平衡比为 2∶1,它们的最低转动能级各为量子数 $J=0$ 和 1 以及简并度 $\omega=1$ 和 3 的能级.

### 2. CO,$N_2O$ 和 $CH_3D$ 气的残余熵

在 § 22 中已经谈过,不对称直线分子 CO 和 $N_2O$ 组成的晶体可以在降温过程中把分子取向的构型熵保留下来成为残余熵. 而不对称直线分子的取向构型熵当为

$$k\ln[2^{N_0}]=R\ln2=1.38 \text{ 熵单位}$$

而从表 23-1 中可见,CO 和 $N_2O$ 气的残余熵各为 1.11 和 1.14 熵单位.

在 $CH_3D$ 分子组成的晶体中,由于同位素原子 H 和 D 在电子结构上的极端相似,每个 $CH_3D$ 分子可以有四种能量极为相仿的不同取向. 这样,一克分子 $CH_3D$ 组成的晶体可以拥有($4^{N_0}$)个分子取向构型,从而相应的构型熵当为

$$k\ln[4^{N_0}]=R\ln4=2.76 \text{ 熵单位}$$

而从表 23-1 中可见,$CH_3D$ 气的残余熵为 2.77 熵单位. $CH_4$ 和 $CH_3Cl$ 气没有残余熵,此中道理是不难自明的.

### 3. $H_2O$ 和 $D_2O$ 气的残余熵

在 § 21 和 § 22 以及表 23-1 中给出,$H_2O$ 气的量热熵 $\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{298.2}$ 为 44.28 熵单位,而统计熵 $\widetilde{S}^{\circ}_{298.2}$ 为 45.10 熵单位,从而得出,残余熵为 0.82 熵单位. 如果我们绕过冰来测定 $H_2O$ 气的量热熵时,所得结果将与统计熵一致. 例如,可以测定 $Mg(OH)_2$,MgO 的量热熵和下列反应的标准熵变:



$$Mg(OH)_2(\text{固}) \rightleftharpoons MgO(\text{固})+H_2O(\text{气})$$

然后得出,$H_2O$ 气在 298.2°K 和大气压下的量热熵 $\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{298.2}$ 为 45.10 熵单位[①]. 下面我们将看到,$H_2O$ 气的残余熵系与冰中 H 原子的分布构型有关.

根据 X 射线结构分析的结果,冰中的 O 原子是按照六方晶系硫化锌结构型式中的 Zn 和 S 原子位置分布的,每个 O 原子有四个四面体向的 O 原子包围着它,而在每一对相邻的 O 原子间有一个 H 原子,并形成一个 H 键,图 23-2 示出冰的结构. 但 X 射线衍射方法并未能对冰中 H 原子的位置作出确切的结论. 鲍林(Pauling)[②]曾就冰中 H 原子的分布方式分析了水蒸气的残余熵问题. 按照氢键原理,在两个形成 H 键的 O 原子间,H 原子可有图 23-3(上)中示出的两个不对称的构型.

---

① Giauque and Archibald, *J. A. C. S.*, **59**, 561(1937).

② Pauling, *J. A. C. S.*, **57**, 2680(1935).

而在冰的结构中，每个 O 原子与周围四个 O 原子形成四个四面体向的氢键. 这样，每个 O 原子周围的四个 H 原子可以由图 23-3(中)示出的(A),(B),(C),(D)和(E)等五种分布方式，它们各拥有 1,4,6,4,1 种不同的 H 原子分布的构型. 图 23-3(下)示意冰中 H 原子空间分布的一个无序构型.

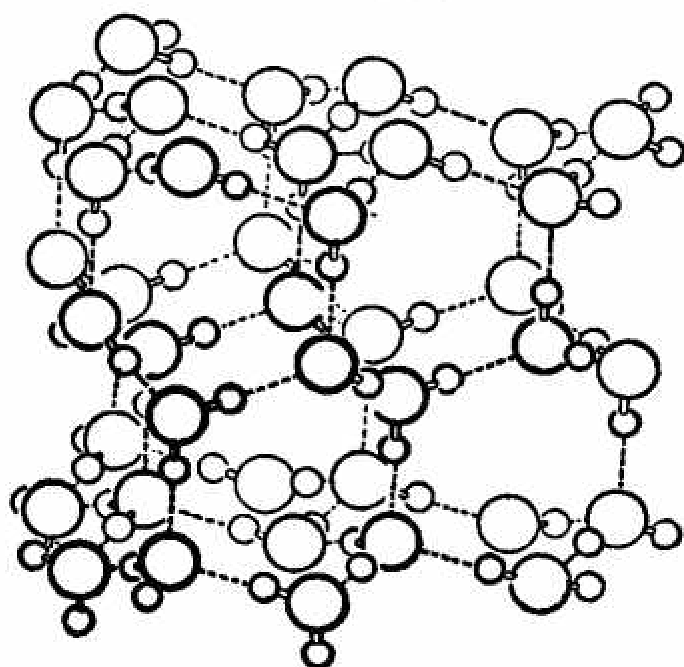


图 23-2　冰的结构



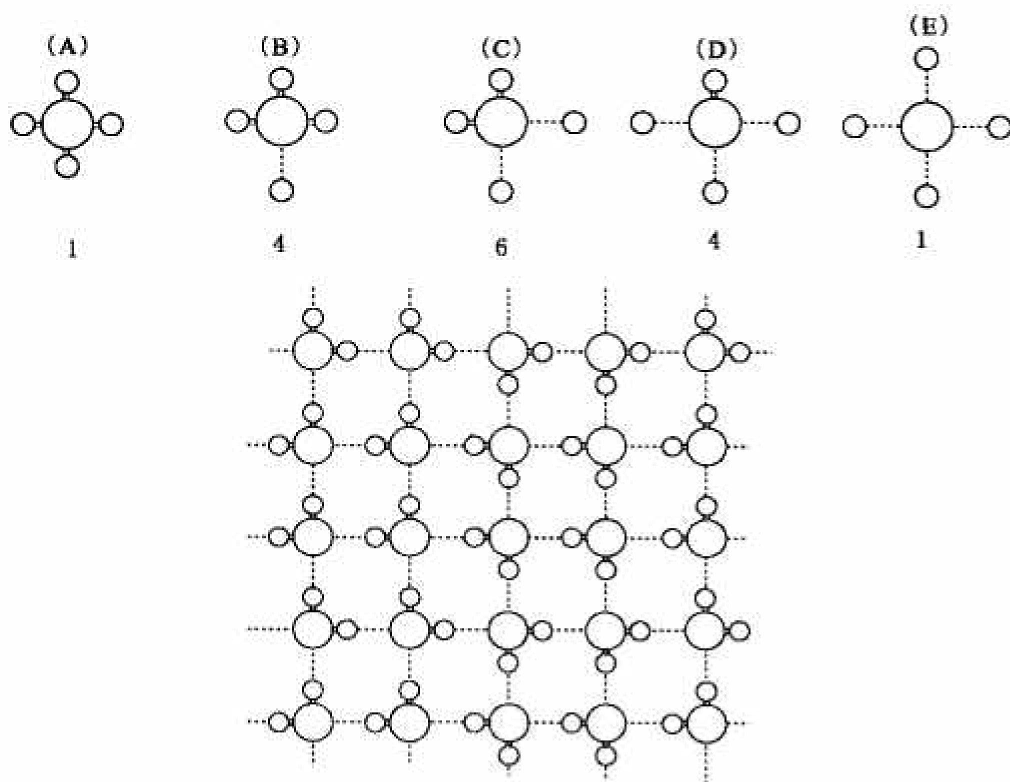




图 23-3　冰中 H 原子在 O 原子周围的分布方式：
(上)每对 O 原子间 H 原子的分布方式；
(中)每个 O 原子周围四个 H 原子的分布方式；
(下)冰中 H 原子空间分布的一个无序构型

在这五种分布方式中，(A),(B),(D)和(E)各代表$(OH_4)^{2+}$，$(OH_3)^+$，$OH^-$

和 $O^{2-}$ 中的 O 原子，而只有(C)代表的是 $H_2O$ 分子中的 O 原子. 因此，在这总共十六种构型中，实际上只有分布方式(C)的六种构型可以体现在冰中每个 O 原子的周围. 这样，在一克分子冰中，$2N_0$ 个 H 原子的分布构型总共有 $(2^{2N_0})$ 个，而对 $N_0$ 个 O 原子来说，$(2^{2N_0})$ 个 H 原子分布构型中真正能在冰中实现的只占分数 $\left(\frac{6}{16}\right)^{N_0}$. 因此，在一克分子冰中，H 原子的分布构型数当为

$$(2^{2N_0})\left(\frac{6}{16}\right)^{N_0}=\left(\frac{3}{2}\right)^{N_0}$$

相应的 H 原子分布构型熵为

$$k\ln\left[\left(\frac{3}{2}\right)^{N_0}\right]=R\ln\frac{3}{2}=0.803 \text{ 熵单位}$$

这个分析可以说明，表 23-1 中给出的 $H_2O$ 气的残余熵当起源于冻结在冰中的 H 原子的无序分布. 这个分析也帮助他们明确了冰中 H 原子的分布方式，弥补了 X 射线衍射方法的不足，并已在后来的中子衍射实验中得到证实[①]. $D_2O$ 气的残余熵起源于重冰中 D 原子的无序分布. 但在这样的分析中，显然没有考虑各种 H 原子空间分布构型之间的构型能差异，从而它的严格性是值得置论的[②].

## 23-3　玻璃态及其残余熵

有些液体可以在采取一定措施后超冷至凝固点以下，成为介稳的超冷液体，而超冷液体随着温度的降低，黏度迅速上增，流动性急剧下降，当达到冻结温度后，它的流动性丧失殆尽，变成了处在冻结态中的玻璃体. 玻璃态作为一个冻结态，一定会保存一定数量的构型熵，而这样的构型熵会在量热实验的结果中表现成为残余熵. 为了分析和说明玻璃态的特征以及它的残余熵问题，我们将考虑甘油在降温过程中的情况.

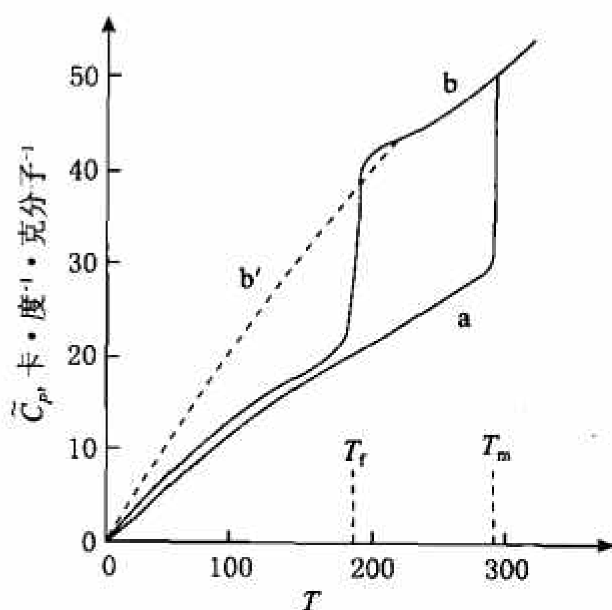


图 23-4　甘油的比热曲线

在凝固点以下，甘油的稳定态是晶态，但也可采取适当措施使它进入介稳的超冷液态，并最后冻结成玻璃态. 图 23-4 中示出甘油的比热曲线[③]. 曲线 a 是甘油晶体的比热曲线. 根据这个曲线和甘油熔化热 $\tilde{L}_m$，我们可以得出，甘油液体在

---

① Wollan, Davidson and Shull, *Phys. Rev.*, **75**, 1348(1949); Peterson and Levy, *Acta Cryst.*, **10**, 70(1957).

② Bjerrum, *Science*, **115**, 385 (1952).

③ Simon, *Z. Anorg. All. Chem.*, **203**, 219 (1931).

凝固点 $T_m$ 和大气压下时的量热熵为

$$(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_m})_a = \frac{1}{3}(\widetilde{C}_P)_{T'} + \int_{T'}^{T_m} \frac{(\widetilde{C}_P)_a}{T} dT + \frac{\widetilde{L}_m}{T_m}$$

曲线 b 是甘油通过超冷液态和玻璃态给出的比热曲线. 而玻璃态、超冷液态和液态之间的相互转变不是一个会吞吐潜热的相变. 按照这个比热曲线，我们可以得出，在 $T_m$ 和大气压下，甘油液体的量热熵为

$$(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_m})_b = \frac{1}{3}(\widetilde{C}_P)_{T'} + \int_{T'}^{T_m} \frac{(\widetilde{C}_P)_b}{T} dT$$

对比上述两种量热熵后可以给出，它们之间的差额为

$$(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_m})_a - (\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_m})_b \simeq 5 \text{ 熵单位}$$

下面将看到，这个差额代表冻结在玻璃态甘油中的构型熵，从而可以称为玻璃态甘油中的残余熵.

甘油晶体的比热起源于各个原子或分子围绕一系列定点所进行的振动. 而在超冷液态的甘油中，原子和分子的运动形式继承了液态甘油中的形式，从而其中的运动要比晶态甘油中的来得复杂而变化多端，比热也就大得多. 相对于晶态，超冷液态是一种介稳状态. 但对超冷液体内部和自己来说，介稳状态却不失为一种热力学的平衡状态，它也实现了体系的相对的最可几分布. 从图 23-4 中可见，在180°K 上下，介稳的超冷液态甘油的比热，又急剧下降至晶态甘油的比热值，同时它进入了玻璃态. 玻璃态甚至还不是一种内部保持热力学平衡的介稳状态，而是一种内部也没有达成热力学平衡的冻结态. 以后我们还要回来阐明这一点.

如果要对图 23-4 中的比热曲线和玻璃态甘油的残余熵有所阐明，分析和对比液态、玻璃态以及晶态的结构特点和运动形式，是十分必要的. 为此，我们先来介绍一下晶态和液态的结构特点和运动形式. 大家都知道，晶态的结构特点是点阵式的周期性，而按照爱因斯坦晶体模型，热运动的形式主要是各个原子或分子以一系列由点阵联系起来的定点为中心所进行的振动. 在图 23-5(甲)中，我们可用九根直线、九个小圆和九个点示意晶态的结构特点和运动形式. 在液态中，结构和运动都要复杂得多. 液体的结构既没有点阵周期性，而液体中原子或分子据以振动的中心本身也显得在进行着热运动. 图 23-5(乙)示意液态的结构特点和运动形式. 在某一瞬时，液体中原子或分子据以振动的中心在空间的分布代表一个构型，而在液体中这样的构型本身也是瞬息万变的. 因此，液体的热运动在这里多少可以归结为两个形式：原子或分子以一系列定点为中心进行的振动和原子或分子据以振动的中心构成的构型所执行的运动.

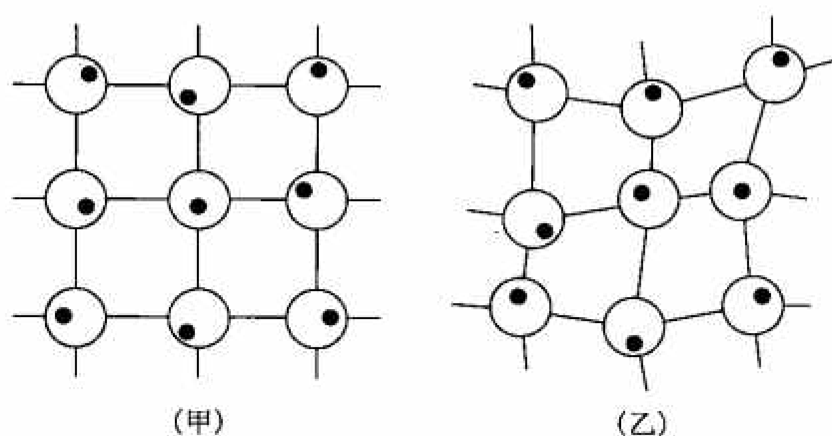



图 23-5　结构特点和运动形式的示意图
(甲)晶态;(乙)液态和超冷液态

从液态到超冷液态,在结构特征和运动形式方面,并无质的变化.从图 23-4 中可见,液态和超冷液态甘油的比热曲线是连续的.这意味着,在这两种状态的甘油中,原子或分子振动和构型运动这两种形式都能在升降温度的过程中吞吐能量.而在介稳的超冷液态内部,这两种运动形式也是会达成平衡的.超冷液体和液体在可逆的升温过程中会吞进一定能量来适应温度的上升,而原子或分子振动和构型运动的平均幅度都会相应地增大,与气体在温度上升时分子的平动能和转动能平均值会相应地增大的情况,并无二致.

现在应该回来对比超冷液态和玻璃态的结构特点和运动形式了.从结构特征来说,玻璃态与超冷液态一般并无质的差异,都约如图 23-5(乙)中示意的那样.但随着温度的下降,一般超冷液体的黏度迅速上增,流动性急剧下降,从而对超冷液体中的构型运动提供了越来越大的阻力.当超冷液体的温度降到冻结温度 $T_f$ 以下时,它的流动性已频于消失,其中的构型运动已经被动力学原因约束到等于没有进行的地步,并把冻结之前的某一个超冷液态的构型冻结下来,成为玻璃态的构型.

从图 23-4 中可见,循着曲线 b 进行的降温过程 300→180°K 会使甘油按照原子或分子振动和构型运动两个运动形式吐出热能,这样的甘油比起只按原子或分子振动一个运动形式吐出热能的晶态甘油来,表现了较高的比热.图中也示出,在冻结点以下,玻璃态甘油的比热曲线已与晶态甘油者基本上一致,它们在降温过程中都只能按原子振动一个形式吐出热能.

玻璃态和晶态的主要差异在于前者具有液态的无序构型,而后者具有晶态的有序结构.液态的无序构型的位能要比晶态的有序构型来得高,这个差额称为无序构型能或简称构型能.在冻结点 $T_f$ 以下的降温过程中,热力学要求玻璃体的构型逐渐有序化,并逐步排出构型能,最后应在 0°K 附近进入秩序井然的晶态.但由于动力学的原因,玻璃体在冻结点以下就不再有机会倾吐它的构型能以及转变为晶体了.

在降温过程 $T_m$→$T$°K 中,液态甘油按图 23-4 中比热曲线 a 吐出的熵为

$$(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_{\mathrm{m}}\to T})_{\mathrm{a}}=\frac{\widetilde{L}_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{m}}}+\int_{T_{\mathrm{m}}}^{T}\frac{(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{a}}}{T}\mathrm{d}T$$

而它按曲线 b 吐出的熵为

$$(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_{\mathrm{m}}\to T})_{\mathrm{b}}=\int_{T_{\mathrm{m}}}^{T}\frac{(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{b}}}{T}\mathrm{d}T$$

它们的差额为

$$\begin{aligned}\Delta S(T)&=(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_{\mathrm{m}}\to T})_{\mathrm{a}}-(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_{\mathrm{m}}\to T})_{\mathrm{b}}\\&=\frac{\widetilde{L}_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{m}}}+\int_{T_{\mathrm{m}}}^{T}\frac{[(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{a}}+(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{b}}]}{T}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

图 23-6 中示出了这个差额 $\Delta S(T)$. 这个差额代表温度 $T$°K 下超冷液态和玻璃态甘油超过晶态甘油的额外熵值. 从图中可见，在 0°K 下，伴随玻璃态甘油中无序构型的残余构型熵为

$$\Delta S(0)=4.6\ \text{熵单位}$$

假如可以找到一些措施来克服上面提到的动力学原因的话，图 23-4 中的比热曲线 b 在过了冻结点以后就不会落到晶态的比热曲线上了，而大体上会变成图中的虚线 b′，相当于延续的超冷液态的比热曲线. 在非常缓慢的降温实验中，所得结果可以对这样的估计有所印证[①]. 这样，我们可按曲线 b′给出

$$\begin{aligned}\Delta S'(T)&=(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_{\mathrm{m}}\to T})_{\mathrm{a}}-(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}{}_{T_{\mathrm{m}}\to T})_{\mathrm{b'}}\\&=\frac{\widetilde{L}_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{m}}}+\int_{T_{\mathrm{m}}}^{T_{\mathrm{f}}}\frac{[(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{a}}-(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{b}}]}{T}\mathrm{d}T+\int_{T_{\mathrm{f}}}^{T}\frac{[(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{a}}-(\widetilde{C}_P)_{\mathrm{b'}}]}{T}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

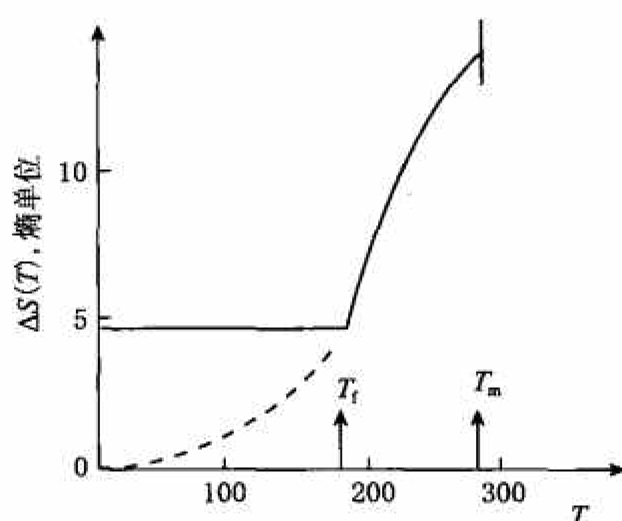



图 23-6　在温度 $T$°K 下超冷液态和玻璃态甘油超过晶态甘油的额外熵值 $\Delta S(T)$

① Oblad and Newton, *J. A. C. S.*, **59**, 2495(1937).

所得结果约如图 23-6 中的虚线所示. 而按图 23-4 中的假想曲线 b′降温时, 在 0°K 附近的介稳超冷液态最后将进入稳定的晶态, 并给出 $\Delta S'(0)=0$.

## 23-4 分子的阻障内旋转和熵

前面我们看到, 有一些简单分子的气体可以表现残余熵, 而这些残余熵主要起源于这些体系的某一方面在降温过程中受到动力学原因的限制, 没有能跟上热力学的要求. 当然, 根据气体的残余熵, 我们也可联系和追踪分子结构和运动中某些有关的情况. 如果充分估计了这些情况, 气体的熵函数的理论值与实验值, 就会趋于一致. 在计算乙烷等稍有复杂一些的有机物气体的统计熵时, 也曾由于对乙烷分子等的结构和运动形式方面的情况估计不足, 所得结果未能与量热熵一致. 这里涉及的情况是乙烷分子等的内旋转以及内旋转势垒.

为了简单和具体, 我们先从乙烷分子的内旋转问题谈起. 首先要交待乙烷的量热熵, 然后再来计算乙烷的统计熵.

根据乙烷的比热曲线和相变数据①, 我们可以把它作为完全气体在 184.1°K 和大气压下的量热熵 $\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{184.1}$ 以及其中的各个组成部分给出如下:

| | |
|---|---|
| 0→15°K (按德拜立方定律外推) | 0.24 卡·度$^{-1}$克分子$^{-1}$ |
| 15→89.87°K (在图中求积) | 10.50 |
| 熔化 $\left(\frac{682.9}{89.87}\right)$ | 7.60 |
| 89.87→184.1°K (在图中求积) | 11.95 |
| 蒸发 $\left(\frac{3,514}{184.1}\right)$ | 19.09 |
| 气体不完全性的修正 | 0.16 |
| $\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{184.1}$ | 49.54±0.2 熵单位 |

利用乙烷在温度区间 184.1→298.2°K 中的克分子等压比热数据, 我们可以得出乙烷的量热熵

$$\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{298.2}=54.85\pm0.2 \text{ 熵单位}$$

现在我们要讨论一下乙烷的统计熵的求算问题. 如果我们根本不考虑乙烷分子的内旋转, 而根据它的质量以及从光谱中引出的三个转动惯量组元和十七个简正振动频率, 我们可以计算出, 乙烷在 184.1°K 和大气压下的平动熵、转动熵和振动熵的总和为

$$\widetilde{S}^{\circ}_{184.1}=\widetilde{S}^{\circ}_{Tr}+\widetilde{S}_{R}+\widetilde{S}_{V}=48.69 \text{ 熵单位}$$

① Kemp and Pitzer, *J. A. C. S.*, **59**, 276 (1937).

这个结果比上面的量热熵$\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{184.1}$小了约 0.85 熵单位. 乙烷分子应该有二十四个运动自由度,上面考虑了三个平动、三个转动和十七个振动自由度,最后一个振动自由度在光谱中没有表现出来,但已在量热熵中表现出来了,并在乙烷的比热等中也有相应的表现. 如果上面的 0.85 熵单位是由这个光谱中没有表现出来的振动自由度给出的话,那么这个自由度要比一般的振动自由度开放得好得多,一般振动自由度在 184°K下给出的振动熵不可能超过 0.01 熵单位. 不难想见,这个运动自由度可能相当于乙烷分子中两个 $CH_3$ 基绕 C—C 单键或 $\sigma$ 键相对旋转的内旋转自由度. 下面我们可以设法处理一下乙烷分子中的内旋转自由度.

现设乙烷分子中的两个甲基可以进行自由的内旋转,即在内旋转时分子的位能不变. 图 23-7 示出乙烷分子中掌握内旋转量的角坐标 $\Phi$ 及其定义. 此外,还在图中定义,两个甲基的方位角坐标各为 $\Phi_1$ 和 $\Phi_2$,而 $\Phi=\Phi_2-\Phi_1$,图中的 CP 线为固定在空间的参考线. 在自由转动的场合下,分子的位能当不随角坐标 $\Phi$,$\Phi_1$ 和 $\Phi_2$ 而改变,从而可令位能函数 $\mathscr{V}=0$. 这样,分子中两个甲基绕 C—C 键轴转动的能量函数为

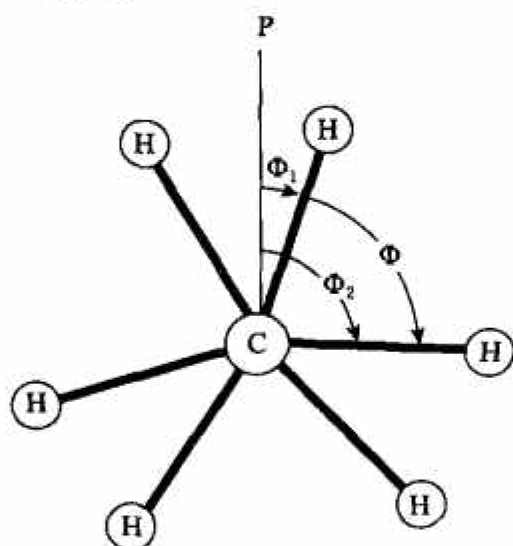


图 23-7　乙烷分子中两个甲基的方位角坐标和内旋转角坐标

$$\varepsilon=\frac{1}{2}I_1\,\dot{\Phi}_1^2+\frac{1}{2}I_2\,\dot{\Phi}_2^2$$

式中 $I_1$ 和 $I_2$ 各为甲基(1)和(2)按 C—C 键轴表达出来的转动惯量,即

$$\begin{aligned}I_1&=I_2\\&=3\times\frac{1.008}{6.02\times10^{23}}\\&\quad\times[1.095\times10^{-8}\sin(180^{\circ}-109^{\circ}28')]^2\\&=5.26\times10^{-40}\text{ 克·厘米}^2\end{aligned}$$

在上面的能量函数所代表的两个甲基的转动中,有整个乙烷分子按 C—C 键轴进行的转动,也有我们正要处理的两个甲基相互间的内旋转. 为了能把上面的能量函数划分为分子整体转动和内旋转这两个组成部分,我们可以再定义角坐标 $\varphi$ 如下:

$$I_1\Phi_1+I_2\Phi_2=(I_1+I_2)\varphi$$

由此可以得出

$$\Phi_1=\frac{(I_1+I_2)\varphi-I_2\Phi}{I_1+I_2}$$

$$\Phi_2=\frac{(I_1+I_2)\varphi+I_1\Phi}{I_1+I_2}$$

根据这两个关系式,上面的能量函数可以纳入下列形式:

$$\varepsilon=\frac{1}{2}(I_1+I_2)\dot{\varphi}^2+\frac{1}{2}\left(\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\right)\dot{\Phi}^2$$

式中第一项代表整个分子按C—C键轴进行的转动，第二项代表分子的内旋转. 如果$\dot{\Phi}=0$或$\Phi=\Phi_2-\Phi_1$守恒不变时，代表内旋转的第二项也就消去了. 分子的整体转动既已归在分子的转动自由度中，我们只需要把第二项保留下来作为分子自由内旋转的能量函数. 这样，分子自由内旋转的能量函数为

$$\varepsilon_{\mathrm{IR}}=\frac{1}{2}\left(\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\right)\dot{\Phi}^2=\frac{1}{2}I_{\mathrm{IR}}\dot{\Phi}^2=\frac{1}{2I_{\mathrm{IR}}}\mathrm{p}_{\Phi}^2$$

式中$\mathrm{p}_{\Phi}=I_{\mathrm{IR}}\dot{\Phi}$，而$I_{\mathrm{IR}}$为分子内旋转的简化转动惯量，即

$$I_{\mathrm{IR}}=\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}$$

从这个结果可见，甲烷、氯甲烷和氰甲烷等分子的$I_{\mathrm{IR}}=0$，所以这些分子并不会进行内旋转.

根据分子自由内旋转的能量函数，我们可在相空间中求算配分函数如下：

$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{IR}}&=\frac{1}{\sigma_{\mathrm{IR}}h}\int_0^{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{p}_{\Phi}^2}{2I_{\mathrm{IR}}kT}}\,\mathrm{d}\mathrm{p}_{\Phi}\mathrm{d}\Phi=\frac{2\pi}{\sigma_{\mathrm{IR}}h}(2\pi I_{\mathrm{IR}}kT)^{\frac{1}{2}}\\&=2\pi\left(\frac{2\pi I_{\mathrm{IR}}kT}{\sigma_{\mathrm{IR}}^2h^2}\right)^{\frac{1}{2}}=2.794\times10^{19}\cdot\frac{\sqrt{I_{\mathrm{IR}}T}}{\sigma_{\mathrm{IR}}}\end{aligned}$$

式中$\sigma_{\mathrm{IR}}$为分子内旋转对称数. 分子中两个基因进行内旋转时，它们的相对状况能在内旋转角$\Phi=0\rightarrow2\pi$的间隔内复原的次数就是分子的内旋转对称数. 这样，分子的自由内旋转贡献的熵为

$$S_{\mathrm{IR}}=Nk\frac{\partial[T\ln(Q_{\mathrm{IR}})]}{\partial T}=Nk\left[\ln(Q_{\mathrm{IR}})+\frac{1}{2}\right]$$

一克分子气体的自由内旋转熵当为

$$\widetilde{S}_{\mathrm{IR}}=R\left[\frac{1}{2}\ln T+\frac{1}{2}\ln(I_{\mathrm{IR}}\times10^{40})-\ln\sigma_{\mathrm{IR}}-0.775\right]$$

根据这个公式，乙烷分子的自由内旋转在184.1°K对熵的贡献为2.40熵单位，比起前面的差额0.85熵单位来，要高1.55熵单位. 对其他可以进行内旋转的分子来说，也都有这样的情况. 这些对比指出，乙烷分子等的内旋转显然还不是自由内旋转，估计它们在内旋转时还需要克服一定的位垒，这样的内旋转一般称为阻障内旋转.

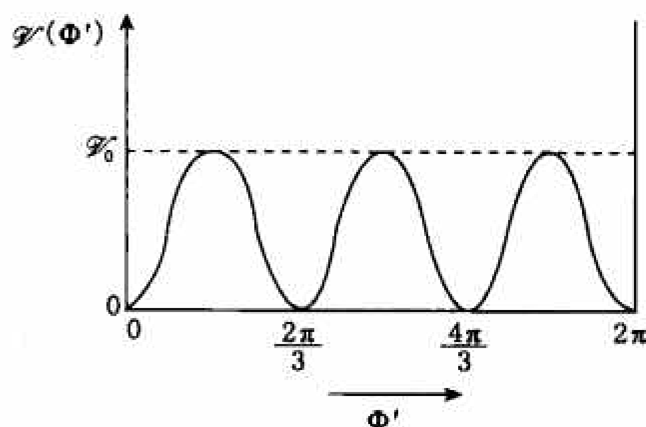


图 23-8 乙烷分子中两个甲基内旋转的位能函数

如果我们认真考虑一下乙烷分子中两个甲基的C—H键间的相互作用，我们可以给出，乙

烷分子内旋转的位能函数 $\mathscr{V}(\Phi)$当约如图 23-8 中所示，而它的解析形式为

$$\mathscr{V}(\Phi')=\frac{1}{2}\mathscr{V}_0\times(1-\cos3\Phi')$$

式中 $\mathscr{V}_0$ 代表内旋转的位垒高度，而角坐标 $\Phi'$与图 23-7 中角坐标 $\Phi$ 之间当存在着关系：$\Phi'=\Phi-\frac{\pi}{3}$. 这样，乙烷分子的阻障内旋转能函数为

$$\varepsilon_{\mathrm{RIR}}(\Phi,p_\Phi)=\frac{1}{2I_{\mathrm{IR}}}p_\Phi^2+\frac{1}{2}\mathscr{V}_0(1-\cos3\Phi)=\frac{1}{2I_{\mathrm{IR}}}p_\Phi^2+\mathscr{V}_0\sin^2\left(\frac{3}{2}\Phi\right)$$

式中的 $\Phi$ 实际上是前面的 $\Phi'$. 当 $kT\gg\mathscr{V}_0$ 时，阻障内旋转开放为自由内旋转. 而当 $kT\ll\mathscr{V}_0$ 时，体系中极大多数分子都陷在位能曲线的谷底，真正能越过位垒的分子当为数极少. 这样，上面的能量函数可以演化成下列形式：

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathrm{RIR}}(\Phi,p_\Phi)&=\frac{1}{2I_{\mathrm{IR}}}p_\Phi^2+\mathscr{V}_0\sin^2\left(\frac{3}{2}\Phi\right)\\&=\frac{1}{2I_{\mathrm{IR}}}p_\Phi^2+\mathscr{V}_0\left(\frac{3}{2}\Phi\right)^2\\&=\frac{1}{2I_{\mathrm{IR}}}p_\Phi^2+\frac{1}{2}\left(\frac{9}{2}\mathscr{V}_0\right)\Phi^2\end{aligned}$$

这个能量函数代表的显然是一种回摆振动，它的频率为

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{9}{2}\mathscr{V}_0/I_{\mathrm{IR}}}=\frac{3}{2\pi}\sqrt{\frac{\mathscr{V}_0}{I_{\mathrm{IR}}}}$$

它的能级公式则为 $\varepsilon(\mathrm{v})=\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)h\nu,\mathrm{v}=0,1,2,\cdots$. 因此，在 $kT\ll\mathscr{V}_0$ 的场合下，内旋转自由度还原成为一个振动自由度. 但上面考虑的是两个极限情况. 当 $kT\approx\mathscr{V}_0$ 时，阻障内旋转问题就不会这样简单了，而我们一般遇到的也正是这样的场合.

为了估计乙烷和其他分子的阻障内旋转对熵的贡献 $S_{\mathrm{RIR}}$，我们有几个问题需要解决. 第一，阻障内旋转的位能函数是否具有图 23-8 中的形式？其次，每一种分子的内旋转位垒 $\mathscr{V}_0$ 究竟有多大？最后，究竟怎样算出阻障内旋转对熵和其他热力学函数的贡献？要把这些问题处理得比较彻底，都会是比较困难的，但可采取适当的近似方法把这些问题联系起来解决. 首先，我们暂先假设图 23-8 中的位能函数. 根据这样的位能函数，我们可以按照量子理论立出阻障内旋转子的波动方程，并从这个波动方程中求解它的能谱. 最后根据这些能谱数据，我们可以求算阻障内旋转子的配分函数 $Q_{\mathrm{RIR}}$，而这个配分函数当为取决于温度 $T$ 以及内旋转的位垒 $\mathscr{V}_0$、简化转动惯量 $I_{\mathrm{IR}}$和内旋转对称数 $\sigma_{\mathrm{IR}}$的函数. 通过这个配分函数，我们可以求算阻障内旋转对熵、比热和其他热力学函数的贡献[①]. 辟采(Pitzer)曾编算了一个能按照

① Pitzer, Quantum Chemistry(1954), 239—243, 492—500.

$\frac{\mathscr{V}_0}{RT}$和$\frac{1}{Q_{IR}}$的值给出差额$(\widetilde{S}_{IR}-\widetilde{S}_{RIR})$和其他热力学函数值的数值表. 根据乙烷分子的$I_{IR}$和$\sigma_{IR}$值,我们可在表中得出,只有当乙烷分子的内旋转位垒$\mathscr{V}_0=3.15$千卡·克分子$^{-1}$时,乙烷气才能在184.1°K给出差额

$$(\widetilde{S}_{IR}-\widetilde{S}_{RIR})=2.40-0.85=1.55\text{ 熵单位}$$

根据这样得出的位垒值,我们可以进一步从表中查得乙烷气在其他温度下的$(\widetilde{S}_{IR}-\widetilde{S}_{RIR})$值. 我们可以按照前面的方法求算各个温度下的自由内旋转熵$\widetilde{S}_{IR}$. 这两种结果结合在一起,可以给出乙烷气在各个温度下的阻障内旋转熵$\widetilde{S}_{RIR}$. 如果这样得出的$\widetilde{S}_{RIR}$都能与同一温度下的$(\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_T-\widetilde{S}^\circ_T)$值相等的话,我们就可以相当信服地证实,原来假设的位能函数的形式以及后来选取的位垒值大体上都是适当的. 分子的阻障内旋转在气体的比热函数中也有明显的表现,从而也可在对比气体比热的实验值和理论值时得出分子的内旋转位垒. 而这样得出的乙烷的位垒值为2.75千卡·克分子$^{-1}$①. 丙烷、丙烯、甲胺等分子的内旋转位垒都在2—3千卡·克分子$^{-1}$. 二甲基乙炔和硝基甲烷分子的位垒值特别低($<0.5$千卡),而六氯乙烷分子的位垒值则为10—15千卡·克分子$^{-1}$②.

阻障内旋转既对气体的热力学函数有影响,这个影响显然也不会放过气体反应的平衡常数. 因此,在计算多原子气体反应的平衡常数时,我们一般需要认真考虑分子的阻障内旋转问题③.

## § 24　热力学第三定律及其检验

热力学三个定律的概括性很强,其中第二和第三定律更为突出. 介绍这样的定律,一般都不忙于先介绍它们的条文. 为了真正能对第三定律的实质有所交待,本章的§22和§23先对绝对熵、统计熵和量热熵等作出了比较详尽的介绍,并在那里也不忙直接谈到第三定律. 但在阐明热熵和构型熵以及对比统计熵和量热熵时,第三定律的思路却已在逐步贯彻和反复申述了. 现在时机应该已经成熟,可以明确一下第三定律的条文了.

下面我们将首先交待奈恩斯特热定理及其背景. 通过这个热定理,奈恩斯特奠定了热力学第三定律的基础. 我们在这里有必要去回顾一下奈恩斯特发现热定理的背景. 然后以热定理的条文为基础,我们将交待第三定律的若干主要说法. 最后,

---

① Kistiakowsky, Lacher and Stitt, *J. Chem. Phys.*, **7**, 289(1939).

② Morino and Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **17**, 216(1949); Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation(1954), 56—57.

③ Taylor and Glasstone, A Treatise on Physical Chemistry, Vol. I. (1942), 603.

我们将谈到第三定律在物理化学中的验证问题. 利用量热学数据取得化学物质的热力学函数和化学反应的平衡常数,是第三定律在物理化学中的一个最主要而系统的应用,但这样的应用既已在一般物理化学和热力学中有了相当充分的介绍,本章也就不把这一部分内容列为重点了.

## 24-1　奈恩斯特热定理及其背景

我们都知道,热力学第二定律是在研究和总结热机效率和其他热、功转化问题中揭示和抽象出来的. 这是 1850 年前后的事情. 在十九世纪的后半期,热力学的第一和第二定律应用到化学平衡和相平衡等问题中以后,就发展成为化学热力学. 而至 20 世纪初,化学热力学达到一定发展水平后,历史又为热力学第三定律的发现准备了成熟的条件.

化学热力学指出,化学反应在 $T$℃K下的平衡常数 $K(T)$ 与反应的标准自由焓变 $\Delta G^\circ_T$ 之间存在着下列关系:

$$-\Delta G^\circ_T = RT\ \ln K(T)$$

而反应的标准自由焓变为

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

式中 $\Delta H^\circ_T$ 为反应在 $T$°K下的标准焓变,$\Delta S^\circ_T$ 为标准熵变. 现设化学物质在 0°K的克分子标准熵为$\widetilde{S}^\circ_0$,则它在 $T$°K的克分子标准熵为

$$\widetilde{S}^\circ_T = \widetilde{S}^\circ_0 + \widetilde{\mathscr{S}}^\circ_T$$

式中$\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_T$ 代表这个物质在 $T$°K的标准量热熵. 现设上述反应在 0°K的标准熵变为 $\Delta S^\circ_0$,而在 $T$°K的标准量热熵变为 $\Delta\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_T$,则它在 $T$°K的标准熵变当为

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_0 + \Delta\mathscr{S}^\circ_T$$

最后,可以得出反应的标准自由焓变

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T(\Delta S^\circ_0 + \Delta\mathscr{S}^\circ_T)$$

式中的 $\Delta H^\circ_T$ 和 $\Delta\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_T$ 可从量热实验中得出. 因此,只要有办法掌握化学反应在 0°K的标准熵变 $\Delta S^\circ_0$,人们就有可能,在热化学和量热学等实验中测定化学反应的标准自由焓变 $\Delta G^\circ_T$ 和平衡常数 $K(T)$. 化学热力学提出的这个问题曾促使人们密切注意化学反应体系在低温下的行为.

为了寻找能测定化学反应平衡常数的新途径,在上世纪末曾经有过一个时期热衷于从反应的焓变中得出它的平衡常数. 这是一种违反科学规律的简单想法. 但根据反应的自由焓变公式

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

我们不难指出,随着温度的下降,反应的标准自由焓变 $\Delta G^\circ_T$ 倒确有越来越接近于标准焓变 $\Delta H^\circ_T$ 的趋势. 因此,随着温度的下降,反应的标准焓变 $\Delta H^\circ_T$ 对平衡常

数所起的决定作用，也的确会越来越突出. 一个可逆原电池的标准电动势 $\varepsilon^\circ$ 是与电池反应的标准自由焓降量（$-\Delta G^\circ{}_T$）成正比的，即

$$-\Delta G^\circ{}_T = n\mathscr{F}\varepsilon^\circ$$

而 1902 年里查兹（Richards）在测定原电池电动势的实验中证实，随着温度的下降，原来应该与电池反应自由焓降量成正比的电动势，越来越接近于与反应的焓降量（$-\Delta H^\circ{}_T$）成正比了. 这个结果本身在当时倒也不是什么意外的事情. 因为，当温度下降到 0°K 附近时，反应的标准自由焓变与标准焓变总是要趋于一致的. 而意义深远的倒是 1906 年奈恩斯特对反应的标准自由焓变和标准焓变在绝对零度趋于一致的方式所提出的假设.

如果没有新的科学原则指引，反应的标准自由焓变和标准焓变究竟按照什么方式在绝对零度趋于一致，只能是一个大胆的科学假设. 图 24-1 中示出的三种方式都能使反应的标准自由焓变和标准焓变在绝对零度趋于一致. 而奈恩斯特在他著名的假设中肯定了方式（甲）. 从图 24-1 中可见，这个方式的特点在于反应的自由焓变和焓变曲线在降温过程中是以渐近的方式趋近的，并在 0°K 时，它们不但互相会合，而且共切于同一水平线. 这样，不难进一步给出，当温度 $T$ 趋于零时，反应的标准自由焓变和标准焓变曲线的斜度也都将趋于零，即

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta G^\circ)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}(\Delta H^\circ)}{\mathrm{d}T} = 0$$

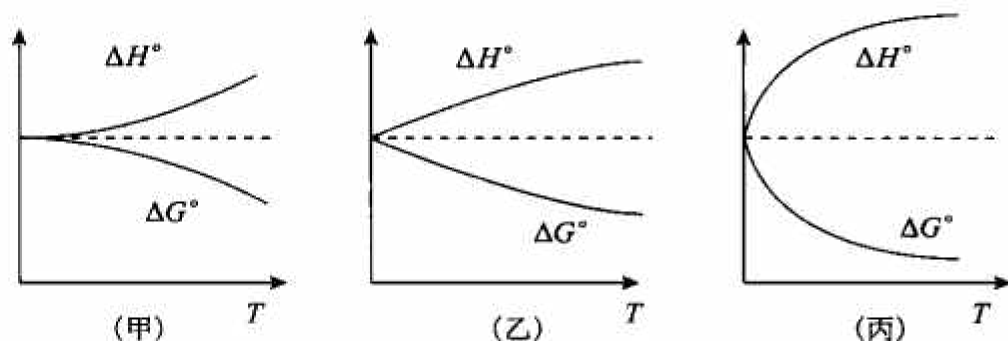



图 24-1　化学反应的标准自由焓变（$\Delta G^\circ$）和标准焓变（$\Delta H^\circ$）在 0°K 附近趋于一致的方式，而（甲）是奈恩斯特在他著名的假说中肯定下来的一种方式

根据热力学公式 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ 和 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$，上面的结果可以进一步给出两个重要的论断. 第一个论断是，反应在 0°K 的标准熵变 $\Delta S^\circ$ 应趋于零. 而第二个论断是，反应在 0°K 的等压比热变化 $\Delta C_P$ 也应趋于零. 奈恩斯特的假设以及从它得出的两个论断苟能在科学实践中有所验证，将成为一个意义深远的新科学原理. 其中第一个论断指出，在反应的自由焓变公式

$$\Delta G^\circ{}_T = \Delta H^\circ{}_T - T(\Delta S^\circ{}_0 + \Delta \mathscr{S}^\circ{}_T)$$

中，$\Delta S^{\circ}_{0}=0$，从而终于得出了物理化学家渴望已久的公式

$$\Delta G^{\circ}_{T}=\Delta H^{\circ}_{T}-T\Delta \mathscr{S}^{\circ}_{T}$$

我们不难论证，奈恩斯特的第二个论断可以从第一个论断中派生出来. 因此，后者是一个可以概括前者的基本论断. 这样，可以把奈恩斯特假说中导出的论断归纳成一个定理. 这个定理指出，一个化学反应的标准熵变会随绝对温度同趋于零，即

$$\lim_{T\to 0}\Delta S^{\circ}_{T}=0$$

我们一般称它为奈恩斯特热定理. 奈恩斯特热定理奠定了热力学第三定律的基础. 第三定律还有若干种不同的说法，下面我们将对几种主要的说法有所分析和介绍.

## 24-2 热力学第三定律的各种说法

奈恩斯特热定理指出，一个化学反应的标准熵变会与绝对温度同归于尽. 如果我们对本章 § 22 和 § 23 中关于热力学体系的熵的来源的分析和探讨留有较深印象的话，热定理的提出应该不会使我们感到意外，而它的含义也并不难于自明. 奈恩斯特热定理着眼于热力学体系在 0°K 附近这样低温下的行为. 另一方面，对化学反应来说，原子核内部的结构是不受惊动的，发生变化的一般是核外的结构，而熵函数的变化一般也只能涉及原子和分子运动中相应的深度. 在这个深度上，化学物质运动的可能方式是比较清楚的，从而熵函数中相应的部分往往既可作为统计熵来计算，也可作为量热熵来测量. 其他来源的熵姑且不论，化学物质的这一部分熵一般是会与绝对温度同归于尽的. 这样，在一个化学反应中，反应物和生成物中的原子是守恒的，其中核结构是不变的，而在可以进行变化的结构深度上，反应物和生成物的熵要是都与绝对温度同归于尽的话，那么对一个等温的化学过程来说，究竟还有什么不能与绝对温度同归于尽的熵变呢?

实际上，我们不难阐明，上面的论证不但适用于等温的化学反应过程，也适用于其他等温过程. 例如，在一个等温压缩过程中，体系的熵变显然也会与绝对温度同归于尽. 既然奈恩斯特热定理着眼于体系的低温行为，它直接涉及的应该是晶态中的体系以及它们之间的等温过程. 因此，奈恩斯特热定理推广后的说法是这样：晶态体系的熵在等温过程中的变化，将与绝对温度同趋于零.

在奈恩斯特热定理直接涉及的低温范围内，热力学体系往往会由于动力学原因停留在没有达成内部平衡的冻结状态中. 这样，我们对上面的论证以及奈恩斯特热定理的说法就不能不有所保留了. 在 § 22 和 § 23 中我们已经交待，CO 晶体在 0°K 附近将停留在冻结状态中，就分子的取向构型来说，CO 晶体内部没有达成热力学平衡. 这样，CO 晶体参与的反应



$$2CO(晶)+O_2(晶)\rightarrow 2CO_2(晶)$$

的标准熵变就不会随绝对温度同趋于零. 而不难论证，上述反应的标准熵变会给出

负值，即

$$\lim_{T\to 0}\Delta S^{\circ}{}_{T}\simeq -2.22\ \text{熵单位}$$

但应该指出，即使对这样一个处在冻结状态中的 CO 晶体来说，只要进行的等温过程并不惊动体系中没有达成内部平衡的分子取向构型，则不难论证，熵变仍将与绝对温度同归于尽. 例如，CO 晶体的等温压缩过程属于这样的场合. 实际上，在化学反应中，除了 CO 晶体中分子取向构型会受到惊动外，冰中 H 原子分布的构型以及玻璃中原子分布的构型等等一般都会受到惊动，但化学物质中同位素混合的构型却基本上不会受到惊动. 而在等温压缩过程中，前面各种没有达成内部平衡的无序构型一般都不会受到惊动.

在上述考虑和分析的基础上，福勒(Fowler)和古根海姆(Guggenheim)最后为奈恩斯特热定理提出一个比较严格的说法[①]. 这个说法指出，在任何等温过程中，如果这个过程涉及的都是内部始终达成平衡的稳定物相、介稳物相以及不受这个过程所惊动的冻结物相时，熵变一定会随绝对温度同趋于零，而若过程涉及的是冻结物相，而且这个过程会惊动冻结物相中没有达成平衡的那个方面时，熵变将不随绝对温度趋于零，并将给出负值. 现设 $\Delta S_T$ 代表等温变化 $\alpha\to\beta$ 的熵变. 如果 $\alpha$ 和 $\beta$ 都是属于内部达成热力学平衡的平衡状态、介衡状态以及并不为变化 $\alpha\to\beta$ 所惊动的冻结状态时，则可给出

$$\lim_{T\to 0}\Delta S_T=\lim_{T\to 0}[(S_\beta)_T-(S_\alpha)_T]=0$$

而若 $\alpha$ 是一个冻结状态，而且变化 $\alpha\to\beta$ 也真会惊动 $\alpha$ 中没有达成热平衡的方面时，我们当得出

$$\lim_{T\to 0}\Delta S_T=\lim_{T\to 0}[(S_\beta)_T-(S_\alpha)_T]<0$$

在以上说明的基础上，我们最后可以把奈恩斯特热定理归纳成这样的说法：在可逆的等温过程中，凝聚态体系的熵变当随绝对温度同趋于零. 注意这里可逆这两个字所代表的具体含义.

前面谈到，至少在我们已经认识的运动和变化的深度上，相应的那一部分熵一般总是会与绝对温度同归于尽的，而任何形式的残余熵也总是与凝聚态偏离晶态的这种或那种无序和缺陷结合在一起的. 如果我们把这样的结论引伸到运动和变化的其他深度上，就会得出第三定律的另一种说法. 早在 1911 年，普朗克就已提出了这样的说法：在绝对零度下，一个完全晶体的熵本身等于零. 实际上，绝对熵的概念正是在这样的说法中逐渐明确起来的. 而在这个思路上，后来西蒙(Simon)[②]提出的一个说法要来得完善，而且对我们的启发也比较大. 他指出，热力学第三定律

① Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics(1939), 226—227.

② Simon, *Erg. der Exakt. Naturwiss.*, **9**, 222(1930).

可以归纳成下面的说法：对热力学体系的每一个达成内部平衡的方面来说，它对体系的熵的贡献，一定会随绝对温度同趋于零. 应该密切注意上面的说法中方面这两个字所代表的含义. 组成体系的分子的每一种运动形式，包括分子的平动、转动、振动、核自旋、电子运动和电子自旋等等形式，都是一个方面. 而在前面交待过的热力学体系中的混合、分子取向和原子分布等等也都分别构成一个相应的方面. 体系的一个方面达成热力学平衡的含义，在这里已可不言而喻. 在 §22 和 §23 中分析和探讨体系的各种熵时，我们实际上已经采纳了西蒙说法中的要点，在这里只不过回来把它当作第三定律的一种说法有所明确和追认而已. 西蒙提出的说法已在一切已知的运动形式和其他方面取得验证. 当然，这种说法今后尚须在新的运动形式和方面中迎接新的考验.

奈恩斯特在 1906 年提出热定理后，到 1912 年又根据热定理导出绝对零度不能达到原理. 这个原理指出，我们不可能在一系列为数有限的过程中把任何物体冷却到绝对零度. 从这个原理出发，我们也可得出第三定律的其他说法. 至于如何沟通绝对零度不能达到原理与第三定律其他说法的问题，在这里只好从略了.

### 24-3 热力学第三定律在物理化学中的验证和应用

在本章的 §23 中，我们对比了若干气体的统计熵和量热熵，并在遇到它们出现分歧的场合中，还对产生分歧的原因有所分析和阐明. 这样的对比本身，实际上就是对第三定律的一种检验. 检验一个定律，一般总是从检验它所作出的论断着手的. 下面我们将交待若干其他验证第三定律的工作及其结果.

根据第三定律，我们可以为固体的等温过程给出

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=0$$

而根据麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

我们可以进一步给出

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=0$$

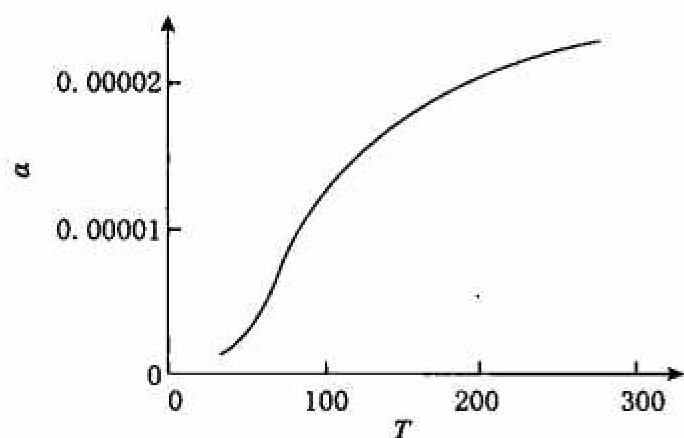


图 24-2 铝的线膨胀系数曲线

这个结果指出，固体的膨胀系数亦随绝对温度同趋于零. 这样的论断已在铜、铝、银和其他固体的场合中有所验证. 图 24-2 中示出铝的线膨胀系数 $\alpha$ 随绝对温度递变的情况[①]. 从图中可见，膨胀系数随绝对温度趋于零的趋向是相当明显的.

① Bijl and Pullan, *Physica*, **21**, 285(1955).

图 24-3 示出液态 $He^4$ 的凝固压力随温度递变的情况①. 从图中可见,在 0.5°K 附近,曲线的斜度趋于零的趋势已很明确,即 $\frac{dP}{dT}\to 0$,而根据克劳修斯-克拉珀龙(Clapeyron)公式,我们可以得出

$$\Delta S=\Delta V\left(\frac{dP}{dT}\right)\to 0$$

这意味着,在 0.5°K 上下,液态 $He^4$ 的等温凝固过程的熵变已在趋向于零了. 这个情况是完全符合第三定律的要求的.

我们也可以利用物质的晶型转变来作为第三定律的试金石. 现设某一物质有晶型 $\alpha$ 和 $\beta$,它们在大气压下的转变温度为 $T_{\alpha\beta}$. 而在温度 $T_{\alpha\beta}$,晶型转变 $\alpha\to\beta$ 的标准熵变设为 $\Delta S^\circ$,则可按公式 $\Delta S^\circ=\frac{\widetilde{L}_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}}$ 直接测定这个熵变. 根据第三定律,上述熵变亦可按公式 $\Delta S^\circ=\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_\beta-\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_\alpha$ 得出,其中 $\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_\alpha$ 和 $\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_\beta$ 为晶型 $\alpha$ 和 $\beta$ 在 $T_{\alpha\beta}$ 和大气压下的量热熵. 表 24-1② 给出若干物质晶型转变中的标准熵变数据. 从表中可见,直接测定的熵变值与第三定律给出的数值基本上一致.

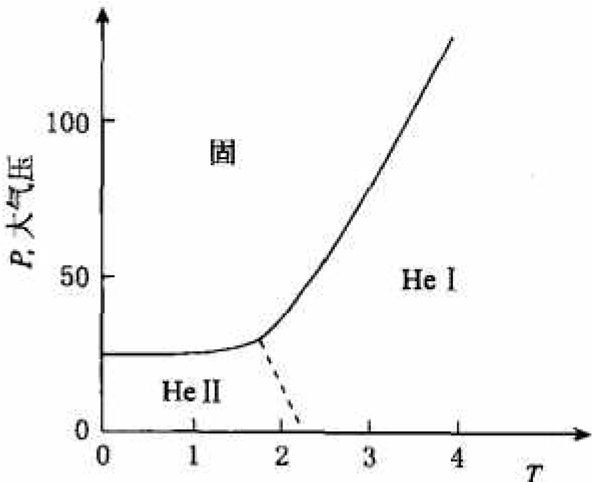



图 24-3　液态 $He^4$ 的凝固压力曲线

**表 24-1　若干物质晶型转变中的标准熵变**

| 物　质 | $\alpha$ | $\beta$ | $T_{\alpha\beta}$°K | $\Delta S^\circ=\widetilde{L}_{\alpha\beta}/T_{\alpha\beta}$ | $(\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_\beta-\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_\alpha)_{T_{\alpha\beta}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 硫 | 正交 | 单斜 | 368.6 | 0.24　熵单位 | 0.22　熵单位 |
| 三氢化磷 | $\beta$ | $\alpha$ | 49.43 | 3.76 | 3.75 |
| 锡 | 灰 | 白 | 286.4 | 1.87 | 1.94 |
| 环己醇 | $\beta$ | $\alpha$ | 263.5 | 7.4 | 7.7 |

现在我们要通过若干化学反应的标准熵变来检验第三定律. 根据第三定律,化学反应的标准熵变为 $\Delta S^\circ_T=\Delta\mathscr{S}^\circ_T$,而 $\Delta\mathscr{S}^\circ_T$ 为反应的标准量热熵变. 我们也可以在反应中直接测定它的标准熵变. 例如,我们可以把这个反应安排在一个可逆电池中进行,然后再测定可逆电池的标准电动势 $\varepsilon^\circ$ 及其温度系数 $\left(\frac{\partial\varepsilon^\circ}{\partial T}\right)_P$,最后可以根据吉布斯-亥姆霍兹公式给出,反应的标准熵变为

① Simon and Swenson, *Nature*, **165**, 829(1950).

② Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium(1955), 423.

$$\Delta S^\circ = \left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P = -n\mathscr{F}\left(\frac{\partial \varepsilon^\circ}{\partial T}\right)_P$$

当然，还有其他方法可以测定反应的熵变. 表 24-2[①] 中示出若干化学反应的标准熵变值. 从表中可见，两种不同的来源为每个反应给出基本上一致的熵变值.

表 24-2 若干反应的标准熵变

| 反 应 | T°K | 第三定律得出的熵变，$\Delta\mathscr{S}^\circ_T$ | 反应中得出的熵变，$\Delta S^\circ_T$ |
|---|---|---|---|
| Ag(固)$+\frac{1}{2}Br_2$(液) $=$ AgBr(固) | 265.9 | $-3.01\pm0.40$ 熵单位 | $-3.13\pm0.10$ 熵单位<br>$-3.02\pm0.10$ |
| Ag(固)$+\frac{1}{2}Cl_2$(气) $=$ AgCl(固) | 298.16 | $-13.85\pm0.25$ | $-13.73\pm0.10$ |
| Zn(固)$+\frac{1}{2}O_2$(气) $=$ ZnO(固) | 298.16 | $-24.07\pm0.25$ | $-24.24\pm0.05$ |
| $Mg(OH)_2$(固) $=$ MgO(固)$+H_2O$(气) | 298.16 | $35.85\pm0.08$ | $36.67\pm0.10$ |

在检验第三定律的同时，往往也应用了这个定律，并取得了新的成果.

我们在对比气体的统计熵和量热熵时，既能对第三定律有所检验，同时也从它们的分歧中得出了不少有关物质结构的情况. 例如，冰中 H 原子的分布方式和乙烷等分子的内旋转位垒都是这样得出的.

根据第三定律和量热学数据，我们可以为每一种化学物质给出标准熵函数$\widetilde{S}^\circ_T$ $(=\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_T)$，标准焓函数$(\widetilde{H}^\circ_T-\widetilde{E}^\circ_0)$和函数$\left(\frac{\widetilde{H}^\circ_T-\widetilde{E}^\circ_0}{T}\right)$，并给出标准自由焓函数$(\widetilde{G}^\circ_T-\widetilde{E}^\circ_0)$. 而我们一般可以按照函数$\left(\frac{\widetilde{G}^\circ_T-\widetilde{E}^\circ_0}{T}\right)$来储存各个化学物质的量热学数据. 简单气体的函数也可像在第六章的 § 18 中交待的那样，从统计理论来计算，而液体、固体以及多原子气体的函数一般需要利用第三定律从量热学数据中得出. 实际上，函数的这两个来源是可以互相配合和补充的. 正如我们在第六章的 § 18 中交待过的那样，我们可以从一个个化学物质的热力学函数中得出一个个化学反应的平衡常数，等等.

第三定律的下列说法可以作为本章的总结："对热力学体系的每一个达成内部平衡的方面来说，它对体系的熵的贡献，一定会随绝对温度同趋于零."

---

① Taylor and Glasstone, A Treatise on Physical Chemistry, Vol. I. (1942), 518.

## 习 题

Ⅷ-1 请根据Ⅵ-3中的数据求算298.2°K和大气压下的HI,$H_2$和$I_2$气的平动熵、转动熵、振动熵和光谱熵.

Ⅷ-2.* 分子$F_3C—C≡N$的红外和拉曼光谱给出,它的十二个振动频率各为2272,1228,1216(2),802,623(2),521,464(2)和192(2)厘米$^{-1}$.电子衍射给出分子的立体构型如下:C—F=1.328Å,C—C=1.472Å,C≡N=1.157Å,∠FCF=108°28′,∠FCC=112°34′.请验证下列结果:

(1)作为一个完全气体,$F_3C-C≡N$在298.1°K和大气压下的平动熵($\tilde{S}^{\circ}_{Tr}$)为39.567熵单位.

(2)若取分子的C—C≡N轴为主轴$Z^{\circ}$时,当可得出

$$I^{\circ}_{ZZ}=14.234\times10^{-39}\text{克·厘米}^2$$

$$I^{\circ}_{XX}=I^{\circ}_{YY}=28.839\times10^{-39}\text{克·厘米}^2$$

$$I_A I_B I_C=11838\times10^{-117}\text{克·厘米}^2$$

(3)这个气体在298.1°K的转动熵($\tilde{S}_R$)为24.086熵单位.

(4)这个气体在298.1°K的振动熵($\tilde{S}_V$)为7.569熵单位.

(5)这个气体在298.1°K和大气压下的光谱熵($\tilde{S}^{\circ}_{298.1}$)为77.221熵单位.

[参阅 Janz, Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds(1958),22页.]

Ⅷ-3* 乙烯分子的十二个基本振动频率各为3107,3069,3019,2988,1623,1444,1342,1100,950(2),940和900厘米$^{-1}$.请验证下列结果:

(1)作为完全气体,乙烯在298.1°K和大气压下的平动熵($\tilde{S}^{\circ}_{Tr}$)为35.94熵单位.

(2)乙烯分子的转动惯量的三个主组元的乘积$I_A I_B I_C=(27.5\times33.2\times5.7)\times10^{-120}=5.47\times10^{-117}$克·厘米$^2$.

(3)乙烯在298.1°K下的转动熵($\tilde{S}_R$)为15.87熵单位.

(4)乙烯在298.1°K下的振动熵($\tilde{S}_V$)为0.646熵单位.

(5)乙烯在298.1°K和大气压下的光谱熵($\tilde{S}^{\circ}_{298.1}$)为52.46熵单位.

Ⅷ-4 设气体分子有一种运动形式X,而这种形式的运动在我们考虑的温度区间内如果并不受到激发,而且最低能级的简并度为$(\omega_1)_X$时,则请论证,它在这个温度区间内对气体的熵的贡献当为不随温度的升降而改变的构型熵

$$S_X=Nk\ \ln(\omega_1)_X$$

并请进一步举例阐明,在可逆的降温过程中,这样的构型熵最后也会作为热熵从体系中倾吐出来.

Ⅷ-5 请结合一个实例阐明,为什么我们说,只要是构型熵,就会基本上不随温度的升降而增减?

Ⅷ-6 请举例阐明,如果一个体系冻结在某一无序构型中时,体系的构型熵却仍然相当于它能

辗转历经全部无序构型时的非冻结场合.

Ⅷ-7 汞蒸气为一单原子气体,分子量 $M=200.59$,请求算它在 298.1°K和大气压下的统计熵,并请根据下列已经掌握的实验资料,为理想化了的 Hg(气)在 298.1°K和大气压下的量热熵立出适当的示式:

(1)Hg(晶)和 Hg(液)在一大气压下的定压比热曲线;

(2)Hg(晶)在一大气压下的熔点 $T_m=234.3$°K和熔化热$\widetilde{L}_m=555$ 卡·克分子$^{-1}$;

(3)Hg(液)在 343.9°K下的蒸气压和蒸发热各为 $P=6.79\times10^{-5}$大气压和$\widetilde{L}_b=14.460$ 千卡·克分子$^{-1}$.

Ⅷ-8* 下面给出金刚石、石墨和铜在一大气压下给出的克原子热数据:

| $T$°K | | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\widetilde{C}_P$ | 金刚石 | — | — | — | — | — | — | — | 0.01 | 0.06 | 0.33 | 0.60 | 1.00 | 1.50 |
| (卡·克 | 石墨 | 0.02 | 0.06 | 0.10 | 0.14 | 0.18 | 0.24 | 0.30 | 0.33 | 0.38 | 0.77 | 1.2 | 1.4 | 2.05 |
| 原子$^{-1}$) | 铜 | 0.1 | 0.4 | 0.8 | 1.4 | 1.94 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 3.9 | 5.0 | 5.4 | 5.7 | 5.9 |

请作图求算它们在 300°K和大气压下的量热熵($\widetilde{\mathscr{S}}^\circ_{300}$).

Ⅷ-9 请对 $D_2$ 气的统计熵和量热熵的差额 0.72 熵单位有所阐明. $H_2$ 和 $D_2$ 气的残余熵值各为 1.49 和 0.72 熵单位,试问这样的结果可以印证同核双原子分子的什么理论推测?它们与 $H_2$ 和 $D_2$ 气的转动比热的实验曲线一起又揭示了什么情况?请参照图 9-6 中 $H_2$ 气的转动比热曲线,为 $D_2$ 气的转动比热的实验曲线给出适当的示式.

Ⅷ-10 分子 $ClO_3F$ 具有四面体构型,F 原子和 O 原子的大小等也很相仿佛,如果在晶体中这两种原子作为一个统计原子($O_{3/4}F_{1/4}$)分布在空间中的话,一克分子 $ClO_3F$ 当给出多少残余熵?[参阅 Koehler and Giauque, *J. A. C. S.*, **80**, 2659(1958).]

Ⅷ-11 图 23-4 中示出甘油的两个比热曲线 a 和 b,请从它们的进程来对比它们所涉及的各个聚集态的结构特点和运动形式.请为玻璃态甘油中的残余熵给出适当的示式,并请对它的实质有所阐明.图 23-6 和有关的实验对这个说明提供了什么印证?

Ⅷ-12 请从统计热力学原理来分析和对比稳定态、介稳态和冻结态的特点,可以结合甘油体系来讨论.最后,请针对甘油体系中的构型运动和分子振动这两个方面来进行这样的讨论.在玻璃态甘油中,是不是所有的运动方面都没有达成平衡?什么过程会惊动这个没有达成平衡的方面?什么过程又不会惊动它?请举例以明之.

Ⅷ-13 乙烷分子拥有十八个振动自由度,其中十七个的基本振动频率各为 993,1375,2927,1380,2926,827(2),1480(2),2980(2),1120(2),1460(2),2970(2)厘米$^{-1}$.它的转动惯量的三个主组元的乘积为 $I_AI_BI_C=(40.0_9\times40.0_9\times10.7_4)\times10^{-120}$克·厘米$^2$,而对称数为 $\sigma=6$.请根据这些资料验证,乙烷气在 184.1°K和大气压下的统计熵为$\widetilde{S}^\circ_{184.1}=48.69$ 熵单位.

Ⅷ-14 请结合若干实例分析和阐明,怎样的分子和围绕怎样的单键才能给出内旋转自由度?

Ⅷ-15 请验证,若乙烷分子进行自由的内旋转时,乙烷气在 184.1°K下给出的内旋转熵当为 2.40 熵单位.

Ⅷ-16 请在 $RT\ll V_0$ 的条件下求算乙烷分子回摆振动的频率,并求算回摆振动对乙烷气在 $T$°K

的熵的贡献. 乙烷分子的内旋转位垒设为 $V_0 \simeq 3$ 千卡·克分子$^{-1}$.

Ⅷ-17 设二甲基乙炔的内旋转位垒 $V_0 \simeq 0$,请求算二甲基乙炔气在 298.1°K下的内旋转熵.

Ⅷ-18* 氰乙烷分子的内旋转位垒设为 $V_0 \simeq 5.2$ 千卡·克分子$^{-1}$,请验证下列结果:

(1)氰乙烷分子的简化转动惯量为 $I_{IR}=4.826\times10^{-40}$克·厘米$^2$.

(2)自由内旋转配分函数和相应的熵函数各为 $Q_{IR}=0.2078T^{\frac{1}{2}}$ 和 $\widetilde{S}_{IR}=0.993+4.576\log Q_{IR}$.

(3)辟采表的两个参数各为 $V_0/RT=2617T^{-1}$和 $1/Q_{IR}=4.813T^{-\frac{1}{2}}$.

(4)请利用辟采表求算氰乙烷气在 298.1,500 和 1000°K下的阻障内旋转熵$\widetilde{S}_{RIR}$.

[参阅 Pitzer, Quantum Chemistry(1954), 492—500 页.]

Ⅷ-19* 1,2-二氯乙烷分子有反象(trans)和邻象(gauche)两种构象,前者的位能要比后者低了 $\Delta E_0=1.21$ 千卡·克分子$^{-1}$. 反象和邻象的转动惯量主组元的乘积各为$(I_A I_B I_C)_t=2.012\times10^6$ 和$(I_A I_B I_C)_g=2.647\times10^6$,所用质量单位和长度单位各为原子量单位和 Å 单位. 在对比这两种构象的配分函数时,值得考虑的五种骨架振动的基本频率可以给出如下:

反象 300,223,709,754 和 1052 厘米$^{-1}$

邻象 265,411,654,677 和 1031 厘米$^{-1}$

(1)请参照图 23-7 画出 1,2-二氯乙烷分子的位能曲线的轮廓.

(2)请为构象转化



反象⇌邻象

推引平衡常数公式

$$K_{N^*}(T)=\frac{2(I_A I_B I_C)_g^{1/2}\prod_{i=1}^{5}[1-e^{-h(\nu_i)_g/kT}]^{-1}}{(I_A I_B I_C)_t^{1/2}\prod_{i=1}^{5}[1-e^{-h(\nu_i)_t/kT}]^{-1}}e^{-\Delta E_0/RT}$$

(3)现设反象和邻象分子的偶极矩各为 $\mu_t(\doteq0)$和 $\mu_g$,则请根据德拜公式论证,1,2-二氯乙烷分子在温度 $T$°K下的表观偶极矩为

$$\mu=\sqrt{\frac{\mu_t^2+\mu_g^2K_{N^*}}{1+K_{N^*}}}\doteq\mu_g\sqrt{\frac{K_{N^*}}{1+K_{N^*}}},$$

并请阐明这样的表观偶极矩 $\mu$ 随温度 $T$ 递增的原因.

[参阅 Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation(1954), 34—36 页.]

Ⅷ-20* 乙烷分子的阻障内旋转将涉及反应



$$C_2H_4+H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$$

的平衡常数和标准自由焓变. 关于氢、乙烯和乙烷分子的结构数据可见Ⅳ-2,Ⅷ-3 和Ⅷ-15 等.

(1)请为这个反应推导下列公式:

$$K_P=\frac{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_0}\right)_{C_2H_6}}{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_0}\right)_{C_2H_4}\left(\frac{Q_0^\circ}{N_0}\right)_{H_2}}e^{-\Delta E^\circ_0/RT}$$

$$\ln K_P=-\frac{\Delta(G_T^\circ-E_0^\circ)}{RT}-\frac{\Delta E_0^\circ}{RT}$$

$$=-\frac{(G_T^\circ-E_0^\circ)_{C_2H_6}}{RT}+\frac{(G_T^\circ-E_0^\circ)_{C_2H_4}}{RT}+\frac{(G_T^\circ-E_0^\circ)_{H_2}}{RT}-\frac{\Delta E_0^\circ}{RT}$$

$$\frac{(G^\circ_T-E^\circ_0)_{H_2}}{RT}=-\ln\left(\frac{Q_0^\circ}{N_o}\right)_{H_2}\doteq-\ln\left(\frac{Q^\circ_{Tr}}{N_o}\right)_{H_2}-\ln(Q_R)_{H_2}$$

$$-\frac{(G_T^\circ-E_0^\circ)_{C_2H_6}}{RT}+\frac{(G_T^\circ-E_0^\circ)_{C_2H_2}}{RT}=\ln\frac{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_o}\right)_{C_2H_6}}{\left(\frac{Q_0^\circ}{N_o}\right)_{C_2H_4}}$$

$$=\ln\left[\frac{(Q^\circ_{Tr}Q_R)_{C_2H_6}}{(Q^\circ_{Tr}Q_R)_{C_2H_4}}\right]+\ln\left[\frac{(Q_V)_{C_2H_6}}{(Q_V)_{C_2H_4}}\right]$$

$$\frac{(Q^\circ_{Tr}Q_R)_{C_2H_6}}{(Q^\circ_{Tr}Q_R)_{C_2H_4}}=\left(\frac{M_{C_2H_6}}{M_{C_2H_4}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\sigma_{C_2H_4}}{\sigma_{C_2H_6}}\right)\left[\frac{(I_AI_BI_C)_{C_2H_6}}{(I_AI_BI_C)_{C_2H_4}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\ln\left[\frac{(Q_V)_{C_2H_6}}{(Q_V)_{C_2H_4}}\right]=\ln\frac{\prod_{i=1}^{17}(1-e^{-h(\nu_i)_{C_2H_6}/kT})^{-1}}{\prod_{i=1}^{12}(1-e^{-h(\nu_i)_{C_2H_4}/kT})^{-1}}-\frac{(G_{RIR})_{C_2H_6}}{RT}$$

(2)请验证下列计算结果：

| 温度($T$°K) | 673.1 | 773.1 | 873.1 | 973.1 |
|---|---|---|---|---|
| $-\ln\left(\frac{Q^\circ_{Tr}}{N_o}\right)_{H_2}$ | −13.68 | −14.02 | −14.33 | −14.60 |
| $-\ln(Q_R)_{H_2}$ | −1.36 | −1.51 | −1.63 | −1.74 |
| $\frac{(G^\circ_T-E^\circ_0)_{H_2}}{RT}$ | −15.04 | −15.53 | −15.96 | −16.34 |
| $\ln\frac{(Q^\circ_{Tr}Q_R)_{C_2H_6}}{(Q^\circ_{Tr}Q_R)_{C_2H_4}}$ | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| $\ln\prod_{i=1}^{17}(1-e^{-h(\nu_i)_{C_2H_6}/kT})^{-1}$ | 1.01 | 1.30 | 1.80 | 2.24 |
| $-\ln\prod_{i=1}^{12}(1-e^{-h(\nu_i)_{C_2H_4}/kT})^{-1}$ | −0.83 | −1.14 | −1.47 | −1.80 |
| $-\frac{\Delta(G^\circ_T-E^\circ_0)}{RT}+\frac{(G_{RIR})_{C_2H_6}}{RT}$ | −14.56 | −14.98 | −15.33 | −15.60 |

(3)乙烷分子内旋转的简化转动惯量和对称数各为 $I_{IR}=2.63\times10^{-40}$克·厘米$^2$ 和 $\sigma_{IR}=3$，而内旋转位垒设为 $V_0=1570R$，则请根据辟采的内旋转函数表验证下列结果：

| 温度($T$°K) | 673.1 | 773.1 | 873.1 | 973.1 |
|---|---|---|---|---|
| $-\frac{(G_{RIR})_{C_2H_6}}{RT}$ | 0.85 | 0.96 | 1.06 | 1.15 |
| $-\frac{\Delta(G^\circ_T-E^\circ_0)}{RT}$ | −13.71 | −14.02 | −14.27 | −14.45 |

(4)这个反应在 78℃的反应热为 $\Delta H^\circ_{351.1}=-32830$ 卡·克分子$^{-1}$，则可设法引出反应的

$\Delta E^{\circ}_{0}=-30840$ 卡·克分子$^{-1}$，请设法验证下列结果：

| 温度($T$°K) | 673.1 | 773.1 | 873.1 | 973.1 |
|---|---|---|---|---|
| $-\Delta G^{\circ}_{T}$ | 9.35 | 6.06 | 3.51 | 1.50 |
| $K_P$ | 11000<br>(12000) | 430<br>(420) | 33.5<br>(32) | 4.5<br>(5.0) |

括号中的数字代表平衡常数 $K_P$ 的观测值.

[参阅 Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 97(1941)]

Ⅷ-21* 现在考虑相变 M(固)$\rightleftharpoons$M(气)，设在 $T$°K下的标准焓变为 $\Delta H^{\circ}_{T}$，则根据基尔霍夫公式可以给出

$$\Delta H^{\circ}_{T}=\Delta H^{\circ}_{0}+\int_{0}^{T}\Delta C_P\,\mathrm{d}T$$

又设在 $T$°K的饱和蒸气压为 $P$，则吉布斯-亥姆霍兹方程给出

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H^{\circ}_{T}}{RT^2}=\frac{\Delta H^{\circ}_{0}}{RT^2}+\frac{1}{RT^2}\int_{0}^{T}\Delta C_P\,\mathrm{d}T$$

并于积分后给出

$$\ln P=-\frac{\Delta H^{\circ}_{0}}{RT}+\int_{0}^{T}\left(\frac{\int_{0}^{T}\Delta C_P\,\mathrm{d}T}{RT^2}\right)\mathrm{d}T+i$$

式中积分常数 $i$ 被奈恩斯特称为这个相变或 M(气)的化学常数. 上式右方第二项可以利用部分积分法演化如下：

$$\int\left(\frac{\int_{0}^{T}\Delta C_P\,\mathrm{d}T}{RT^2}\right)\mathrm{d}T=\int\left(\int_{0}^{T}\Delta C_P\,\mathrm{d}T\right)\mathrm{d}\left(-\frac{1}{RT}\right)$$

$$=-\frac{1}{RT}\int_{0}^{T}\Delta C_P\,\mathrm{d}T+\int\frac{\Delta C_P\,\mathrm{d}T}{RT}$$

最后，前式可以演化为

$$RT\ln P=-\Delta H^{\circ}_{T}+T\int_{0}^{T}\frac{\Delta C_P\,\mathrm{d}T}{T}+iRT$$

(1)请验证，上述相变的标准熵变为

$$\Delta S^{\circ}_{T}=\int_{0}^{T}\frac{\Delta C_P\,\mathrm{d}T}{T}+iR$$

(2)请根据第三定律论证

$$\Delta S^{\circ}_{T}=(\widetilde{S}^{\circ}_{T})_{\mathrm{M(气)}}-(\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}_{T})_{\mathrm{M(固)}}$$

$\widetilde{S}^{\circ}$和$\widetilde{\mathscr{S}}^{\circ}$各代表统计熵和量热熵. 现设 M(气)为单原子气体，它的分子质量为 $M$，则请进一步论证它的统计熵为

$$(\widetilde{S}^{\circ}_{T})_{\mathrm{M(气)}}=R\left\{\frac{5}{2}\ln T+\ln[M^{\frac{3}{2}}(\omega_1)_{\mathrm{E}}]-1.164\right\}$$

式中$(\omega_1)_{\mathrm{E}}$ 为原子 M 的电子基态的简并度，而前式中的化学常数为

$$i=\ln[M^{\frac{3}{2}}(\omega_1)_{\mathrm{E}}]-1.164$$

(3)请说明，分别以 $\left[\ln P-\int_0^T\left(\frac{\int_0^T \Delta C_P \mathrm{d}T}{RT^2}\right)\mathrm{d}T\right]$ 和 $\frac{1}{T}$ 为纵坐标和横坐标画出的图线为一直线，而它的斜度和截长各为 $-\frac{\Delta H^\circ_0}{R}$ 和 $i$. 这样，我们可以得出化学常数 $i$ 的实验值. 请列举作出上面的图线所需的实验数据.

(4)为什么说，对比(3)中得出的化学常数 $i$ 的实验值和按(2)中的公式得出的计算值，可以检验第三定律?

Ⅷ-22* 现在考虑一个气体反应，它在 $T$°K的标准焓变和平衡常数各为 $\Delta H^\circ_T$ 和 $K_P$，则可给出

$$\Delta H^\circ_T=\Delta H^\circ_0+\int_0^T \Delta C_P \mathrm{d}T$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}=\frac{\Delta H^\circ_0}{RT^2}+\frac{1}{RT^2}\int_0^T \Delta C_P \mathrm{d}T$$

$$\ln K_P=-\frac{\Delta H^\circ_0}{RT}+\int_0^T\left(\frac{\int_0^T \Delta C_P \mathrm{d}T}{RT^2}\right)\mathrm{d}T+I$$

式中 $I$ 称为这个反应的化学常数. 请论证下列各式：

(1) $\ln K_P=-\frac{\Delta H^\circ_T}{RT}+\int_0^T \frac{\Delta C_P}{RT}\mathrm{d}T+I$

(2) $\Delta S^\circ_T=\int_0^T \frac{\Delta C_P}{T}\mathrm{d}T+IR$

(3) $I=\sum_{\text{生成物}} i-\sum_{\text{反应物}} i=\Delta i$

Ⅷ-23 请举例阐明，为什么奈恩斯特热定理要从奈恩斯特原来的说法改进成幅勒-古根海姆的说法?

Ⅷ-24 请论证，西蒙为第三定律提出的说法指出，当体系的温度 $T\to 0$ 时，它的各个达成内部平衡的方面 X，Y，Z，…将对体系基态的简并度 $\Omega_1$ 各贡献因子 $(\Omega_1)_X=1,(\Omega_1)_Y=1,(\Omega_1)_Z=1,\cdots$，并请结合实例阐明这个结论.

Ⅷ-25* 请论证，绝对零度不可达到原理是与奈恩斯特热定理相通的.

[参阅 王竹溪，热力学(1955)第八章；Guggenheim，Thermodynamics(1957)，第三版，192 页.]

Ⅷ-26* 请系统介绍检验第三定律的各种方法.

[参阅 Wilks，The Third Law of Thermodynamics(1961)；Taylor and Glasstone，A Treatise on Physical Chemistry，Vol. I.(1942)，515 页.]

Ⅷ-27* 请通过若干实例说明第三定律方法在取得和积累化学反应平衡常数时的原理和优越性.

Ⅷ-28 请申述，如何应用第三定律得出转化


石墨⇌金刚石

在 $T$°K和一大气压下的自由焓变 $\Delta G_{T,1}$? 现设反应在 $T$°K和 $P$ 大气压下的自由焓变为 $\Delta G_{T,P}$，则请论证

$$\Delta G_{T,P}=\Delta G_{T,1}+\int_1^P \Delta V_T(P)\mathrm{d}P$$

式中 $\Delta V_{T,P}=(V_{T,P})_{金刚石}-(V_{T,P})_{石墨}<0$. 请进一步阐明，石墨与金刚石在 $T$°K下的平衡压力可以从求解下列方程后得出：

$$\Delta G_{T,1}+\int_1^P \Delta V_{T,P}\mathrm{d}P=0$$

并请阐述，这样得出的结果有何实践意义？

[参阅 Berman and Simon, *Zeit. für Elektrochem.*, **59**, 333(1955)]

Ⅷ-29* 在外磁场 $\mathscr{H}$ 的作用下，热力学体系的磁化强度 $I=\kappa V\mathscr{H}$，式中 $\kappa$ 和 $V$ 各为体系的体积磁化率和体积. 现设外磁场产生一个微变，即 $\mathscr{H}\to\mathscr{H}+\mathrm{d}\mathscr{H}$，则体系的磁化强度将产生一个相应的微变，即 $I\to I+\mathrm{d}I$，而磁场对体系所做的可逆功当为 $\mathscr{H}\mathrm{d}I$，则体系的能量产生的微变当为

$$dE=TdS-PdV+\mathscr{H}dI$$

这样，我们可以为体系给出焓和自由焓如下：

$$H=E+PV-\mathscr{H}I$$

$$G=H-TS=E+PV-\mathscr{H}I-TS$$

(1)在定压的条件之下，请论证，体系产生的自由焓微变为 $\mathrm{d}G=S\mathrm{d}T-I\mathrm{d}\mathscr{H}$

(2)请引出麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T$$

(3)请根据第三定律论证

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=0$$

(4)在定压和外磁场不变的情况下，请推引下列公式：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\mathscr{H}}=T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\mathscr{H}}=\frac{C_{P,\mathscr{H}}}{T}$$

(5)现在考虑体系的压力和组成不变，它的熵函数 $S=S(T,\mathscr{H})$，则请论证，体系的可逆绝热过程可以给出公式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_{P,S}=-\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,P}\Bigg/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H},P}$$

$$=-\frac{\mathscr{H}\left[\dfrac{\partial(Vk)}{\partial T}\right]}{\dfrac{C_{P,\mathscr{H}}}{T}}=-\frac{\mathscr{H}T}{C_{P,\mathscr{H}}}\left[\frac{\partial(Vk)}{\partial T}\right]_{P,\mathscr{H}}$$

并请阐明这个公式的实践意义.

Ⅷ-30* 关于负绝对温度问题，请按下面的头绪和结果有所阐述和论证.

(1)现在考虑第二章的 § 4-2 中得出的方程

$$n_j=\omega_j e^{\alpha}e^{\beta\epsilon_j}$$

其中 $\beta$ 乘数一般采取负值. 请以能谱的上限 $\epsilon\to\infty$ 的平动子体系为例说明，体系的 $\beta$ 乘数若采取正值时，体系的平动能 $E_{\mathrm{Tr}}\to\infty$. 因此，对这样的体系来说，并无负绝对温度问题.

(2)现在考虑一个独立的定域自旋体系，每个自旋在外磁场 $\mathscr{H}$ 中共有两个非简并的磁能级，它们的能值各设为 $\epsilon_1$ 和 $\epsilon_2$，而能级间距为 $\Delta\epsilon=\epsilon_2-\epsilon_1$. 对这样一个能谱上限为有限的 $\epsilon_2$ 的体系

来说，给出最可几分布的$\beta$乘数既可在一般情况下采取负值，当亦可采取正值，并得出负温态.负温态的特点是高能级的分布数反而要比低能级者高.

(3)现设上述自旋体系在磁场$\mathscr{H}$中给出$\beta$乘数为$-|\beta|$的平衡态，则当将磁场$\mathscr{H}$迅速反过来成为$-\mathscr{H}$时，体系原来的最可几分布将成为一个$\beta$乘数为$+|\beta|$的最可几分布，并呈现一个介稳的负温态.

(4)现在为上述自旋体系中的每个自旋取两个磁能级的中点为其能量标度的零点，然后引出自旋体系的熵函数公式为

$$S=Nk\ln(e^{-\frac{1}{2}\beta\Delta\epsilon}+e^{+\frac{1}{2}\beta\Delta\epsilon})+\frac{1}{2}N\Delta\epsilon\left[\frac{\beta(e^{-\frac{1}{2}\beta\Delta\epsilon}-e^{+\frac{1}{2}\beta\Delta\epsilon})}{e^{-\frac{1}{2}\beta\Delta\epsilon}+e^{+\frac{1}{2}\beta\Delta\epsilon}}\right]$$

并从式中可以得出下列自明的结果：

| $\beta$ | $-\infty$ | $-\frac{1}{k\|T\|}$ | $-0$ | $+0$ | $+\frac{1}{k\|T\|}$ | $+\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$°K | $+0$ | $+\|T\|$ | $+\infty$ | $-\infty$ | $-\|T\|$ | $-0$ |
| $S$ | 0 | $S_{\|T\|}$ | $Nk\ln 2$ | $Nk\ln 2$ | $S_{\|T\|}$ | 0 |

(5)负温态下的自旋体系与正温态下的自旋体系进行热交换时，热量将从前者流入后者.因此，我们可以认为，在负温态下时体系的热度要比在正温态下时高，而体系从正温态到负温态时所跨越的不是绝对零度，而是高能级和低能级分布数相等的$\pm\infty$°K.

(6)介稳的负温态在实践中如何取得和有何应用?

[参阅 Kittel, Elementary Statistical Physics (1958), 113—116 页; Smith, *Endeavour*, **21**, 108 (1962)]

Ⅷ-31* 请对辟采方程

$$\mathscr{V}(\Phi)=\frac{1}{2}\mathscr{V}_0(1+\cos 3\Phi)$$

涉及的作用力有所阐述.

[参阅 唐敖庆，化学学报，**19**, 33(1952)；科学通报 1955(9), 36.]

# 第九章　简并气体

在第二章中曾指出，离域的独立子体系在能级分布数 $n_j \ll \omega_j$ 的条件下才遵守玻耳兹曼分布定律，而这样的完全气体称为玻耳兹曼气体或经典气体.在物理化学中，一般遇到的气体都是玻耳兹曼气体，但我们可以遇到三个重要的例外.极低温下的氦、光子气和电子气都是并不遵守玻耳兹曼分布定律的完全的量子气体.

量子气体有两类，一类称为玻色(Bose)-爱因斯坦气体，简称 B.-E.气体，而另一类称为费密-狄喇克(Fermi-Dirac)气体，简称 F.-D.气体.这两类量子气体各自遵守自己的分布定律，而在极限场合下都遵守玻耳兹曼分布定律.从这样的经典场合回到能显示离域子体系量子本色的场合中时，我们就需要与简并气体打交道了.在这里人们已对“简并”赋予了新的意义.

本章将着重交待两类量子气体的玻色-爱因斯坦分布定律(1924)和费密-狄喇克分布定律(1926)，并对极低温下的氦、光子气和电子气等简并气体进行适当的处理.

## §25　玻色-爱因斯坦和费密-狄喇克气体

首先我们将从微粒不可分辨性论证，离域的独立子体系只有两类，一类是须由对称波函数刻划的玻色-爱因斯坦气体，另一类是须由反对称波函数刻划的费密-狄喇克气体.组成前一类量子气体的离域子称为玻色子，而组成后一类的称为费密子.这两种子的分布规律不同，而它们的物质构成也不同.根据这两类完全的量子气体的分布定律以及第五章中交待的玻耳兹曼关系，我们可以设法引出它们的热力学函数.在这个基础上，我们可以对完全的量子气体和经典气体的热力学行为有所对比，从而可以明确气体的简并所代表的意义.

### 25-1　微粒的不可分辨性和两类量子气体

现设有一个离域子体系，由 $N$ 个相同的独立的离域子组成，体系的体积为 $V$，能量为 $E$，而对组成这个体系的每一个离域子来说，按照能量上升的顺序，各个量子状态的波函数和相应能值设各为

$$\psi_1(q),\psi_2(q),\cdots,\psi_k(q),\cdots$$

和

$$\varepsilon_1,\quad \varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_k,\quad \cdots$$

其中 q 代表离域子的全部坐标. 又设离域子的哈密顿算符为[$H$],则离域子的波动方程为

$$[H]\psi_k(q)=\varepsilon_k\times\psi_k(q)$$

式中 $k$ 代表量子状态 $\psi_k$ 的全套量子数.

现设上述离域子体系的某一量子状态的波函数为 $\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N)$,哈密顿算符为[$H$],则体系的波动方程为

$$[H]\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N)=E\times\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N)$$

式中 $q_1,q_2,\cdots,q_N$ 各代表 $N$ 个离域子的坐标. 根据独立子体系的特点,体系的哈密顿算符为

$$[H]=[H(q_1)]+[H(q_2)]+\cdots+[H(q_N)]$$

式中$[H(q_1)],[H(q_2)],\cdots,[H(q_N)]$各为坐标由 $q_1,q_2,\cdots,q_N$ 代表的离域子的哈密顿算符,而体系的能量当为

$$E=\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}+\cdots+\varepsilon_{k_N}$$

式中 $k_1,k_2,\cdots,k_N$ 代表体系中 $N$ 个离域子所占量子状态的量子数. 我们不难论证,能满足上述波动方程的函数当为下列函数以及它们的线性组合:

$$\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_2)\cdots\psi_{k_N}(q_N)$$

$$\psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_2}(q_1)\cdots\psi_{k_N}(q_N)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

但对一个多微粒体系来说,它的波函数除须满足波动方程外,还要满足起源于微粒波性的不可分辨性要求.

光子、电子、核子、原子和分子等微粒的运动特征不同于一个经典质点者在于它们的所谓波性,而微粒的不可分辨性正是波性的一种表现. 那么,什么是微粒的不可分辨性,而微粒的不可分辨性又对微粒体系的波函数提出了怎样的要求呢? 我们在这里可以回顾一个比较熟悉的场合. 大家都还记得,在处理氢分子和氦原子中两个电子的运动时,考虑电子的不可分辨性是一个具有决定性意义的关键. 现在不妨回顾一个氢分子中两个电子的情况. 在氢分子中有两个电子,刻划它们运动的波函数设为 $\Psi(q_1,q_2)$,其中 $q_1$ 和 $q_2$ 分别代表两个电子的坐标. 体系既是由两个电子组成的,需用 $q_1$ 和 $q_2$ 分别代表它们的坐标也是很自然的. 但电子的不可分辨性要求:坐标分别由 $q_1$ 和 $q_2$ 代表的两个电子仍然是两个不可分辨的电子,从而应该具有完全相同的表现. 那末,在刻划它们运动的波函数 $\Psi(q_1,q_2)$ 中应该怎样体现这个要求呢? 如果 $\Psi(q_1,q_2)$ 描述的是两个表现完全相同以及坐标分别为 $q_1$ 和 $q_2$ 的电子的运动的话,那么代表可几率密度的波函数平方就必须经得起坐标 $q_1$ 和 $q_2$ 的对换,即

$$|\Psi(q_1,q_2)|^2=|\Psi(q_2,q_1)|^2$$

因此，电子不可分辨性要求：波函数 $\Psi(q_1, q_2)$ 若不是对称的函数，即

$$\Psi_S(q_1, q_2) = +\Psi_S(q_2, q_1)$$

就必须是反对称的函数，即

$$\Psi_A(q_1, q_2) = -\Psi_A(q_2, q_1)$$

而实践证实，刻划多电子体系轨道运动和自旋运动的全波函数一定是反对称的波函数. 这个原理就是众所周知的泡利不相容原理.

现在我们可以回来讨论前面的离域子体系. 对这样的体系来说，离域子的不可分辨性将要求，波函数 $\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_N)$ 的平方必须经得起任何一对坐标的对换，即

$$|\Psi(q_1, q_2, q_3, \cdots, q_N)|^2 = |\Psi(q_2, q_1, q_3, \cdots, q_N)|^2$$

$$|\Psi(q_1, q_2, q_3, \cdots, q_N)|^2 = |\Psi(q_3, q_2, q_1, \cdots, q_N)|^2$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

因此，不可分辨性要求可以表达为

$$|\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_N)|^2 = |\mathscr{S}\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_N)|^2$$

式中 $\mathscr{S}$ 代表一个把一对坐标对换的操作. 这样，我们可以得出，离域子体系的波函数若不是一个对称的函数，即

$$\Psi_S(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \mathscr{S}\Psi_S(q_1, q_2, \cdots, q_N)$$

就必须是一个反对称的函数，即

$$\Psi_A(q_1, q_2, \cdots, q_N) = -\mathscr{S}\Psi_A(q_1, q_2, \cdots, q_N)$$

实践证实，电子体系、质子体系和中子体系的波函数一定是反对称的函数. 这样，不难论证，电子、质子和中子的总数为奇数的离域子组成的体系一定具有反对称的波函数，而其他离域子组成的体系则具有对称的波函数. 实践也已证实，光子体系具有对称的波函数. 下面将看到，离域子体系波函数的对称性质是一个决定其分布特征的基本性质.

为了说得简单和具体，我们可以先考虑一下由三个离域子组成的体系. 这个体系的波动方程为

$$[H]\Psi(q_1, q_2, q_3) = E \times \Psi(q_1, q_2, q_3)$$

式中体系的能值

$$E = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \varepsilon_{k_3}$$

不难论证，能满足上述波动方程的对称波函数为

$$\begin{aligned}\Psi_S(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}[&\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_2)\psi_{k_3}(q_3) + \psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_2}(q_1)\psi_{k_3}(q_3)\\ &+ \psi_{k_1}(q_3)\psi_{k_2}(q_1)\psi_{k_3}(q_2) + \psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_3)\psi_{k_3}(q_2)\\ &+ \psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_2}(q_3)\psi_{k_3}(q_1) + \psi_{k_1}(q_3)\psi_{k_2}(q_2)\psi_{k_3}(q_1)]\end{aligned}$$

式中$\frac{1}{\sqrt{6}}$为归一化因子. 而若离域子体系必须具有反对称的波函数时,则不难论证,这个反对称的波函数可以纳入下列行列式的形式中:

$$\Psi_A(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}\psi_{k_1}(q_1) & \psi_{k_1}(q_2) & \psi_{k_1}(q_3)\\ \psi_{k_2}(q_1) & \psi_{k_2}(q_2) & \psi_{k_2}(q_3)\\ \psi_{k_3}(q_1) & \psi_{k_3}(q_2) & \psi_{k_3}(q_3)\end{vmatrix}$$

现在设想这样一个场合:在体系的三个离域子中有两个子占据同一量子状态,即设$k_1=k_2$. 这样,体系若具有对称波函数时,则波函数为

$$\Psi_S(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{3}}[\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_3}(q_3)+\psi_{k_1}(q_3)\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_3}(q_2)+\psi_{k_1}(q_2)\psi_{k_1}(q_3)\psi_{k_3}(q_1)]$$

这里显然没有产生什么值得注视的情况. 但对一个须由反对称波函数刻划的体系来说,上述场合给出

$$\Psi_A(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}\psi_{k_1}(q_1) & \psi_{k_1}(q_2) & \psi_{k_1}(q_3)\\ \psi_{k_2}(q_1) & \psi_{k_2}(q_2) & \psi_{k_2}(q_3)\\ \psi_{k_3}(q_1) & \psi_{k_3}(q_2) & \psi_{k_3}(q_3)\end{vmatrix}\equiv 0$$

而这样一个波函数既然恒等于零,它代表的应该是一个不可能实现的场合. 因此,这个结果意味着,在一个须由反对称波函数刻划的体系中,不可能有一个以上的子占据子的同一个量子状态. 前面考虑的是一个子数很小的体系,但所得结论显然可以适用于由 $N$ 个子组成的热力学体系.

一般我们把需由反对称波函数描述的离域子体系称为费密-狄喇克气体,而把需由对称波函数描述的气体称为玻色-爱因斯坦气体. 金属中的自由电子以及 $He^3$ 等是费密子,而 $He^4$ 和光子等是玻色子. 费密-狄喇克气体的分布特征是这样:子的每一个量子状态至多只能容纳体系中的一个子. 而对玻色-爱因斯坦气体来说,每一个量子状态所能容纳的子数,却并无限制. 玻色-爱因斯坦气体和费密-狄喇克气体是两种量子气体,而以后将看到,在$\left(\frac{N}{Q_{Tr}}\right)\ll 1$ 或 $n_j\ll\omega_j$ 的条件下,这两种量子气体都将还原成为玻耳兹曼气体或经典气体.

## 25-2 玻色-爱因斯坦气体及其分布公式

在第二章的§3中,我们曾为离域子体系得出,分布(X)的微观状态数为

$$t_X=\prod_j\frac{(n_j+\omega_j-1)!}{n_j!(\omega_j-1)!}$$

而这个公式显然只适用于玻色-爱因斯坦气体. 在那里我们已经看到,当 $n_j\ll\omega_j$ 时,这个公式就还原为玻耳兹曼气体的分布公式

$$t_X = \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

而玻耳兹曼气体的最可几分布是玻耳兹曼分布．现在我们就要根据前面的分布公式为玻色-爱因斯坦气体得出它的最可几分布．

对玻色-爱因斯坦气体来说，究竟怎样的分布是微观状态数最大的分布呢？这里我们又可应用拉格朗日不定乘数法，按附加条件

$$g = \sum_j n_j - N = 0$$

$$h = \sum_j n_j\varepsilon_j - E = 0$$

求算当函数

$$f = \ln\left[\prod_j \frac{(n_j+\omega_j-1)!}{n_j!(\omega_j-1)!}\right]$$

采取极大值时的分布数 $n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$．根据拉格朗日不定乘数法，我们可在下列方程中求解分布数 $n_1, n_2, \cdots, n_j$ 和乘数 $\alpha, \beta$：

$$\frac{\partial f}{\partial n_j} + \alpha\frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta\frac{\partial h}{\partial n_j} = 0, j = 1, 2, \cdots$$

$$g = \sum_j n_j - N = 0$$

$$h = \sum_j n_j\varepsilon_j - E = 0$$

应用近似的斯透林公式等后，我们可以得出

$$\frac{\partial f}{\partial n_j} = \ln\left(\frac{n_j+\omega_j-1}{n_j}\right) \doteq \ln\left(\frac{\omega_j}{n_j}+1\right)$$

$$\frac{\partial g}{\partial n_j} = 1$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_j} = \varepsilon_j$$

这样，我们可以先得出

$$\ln\left(\frac{\omega_j}{n_j}+1\right)+\alpha+\beta\varepsilon_j=0$$

并得出玻色-爱因斯坦分布中的能级分布数公式

$$n_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_j}-1}$$

式中的不定乘数 $\alpha$ 和 $\beta$ 不便从两个附加条件中直接求解．但不难论证，当这个玻色-爱因斯坦气体与一个单原子完全气体达成热平衡时，它们最可几分布中的 $\beta$ 乘数一定会趋于一致，即 $\beta = -\frac{1}{kT}$．这样，玻色-爱因斯坦气体的最可几分布给出分布

公式如下：

$$n_j = \frac{\omega_j e^{\alpha} e^{-\varepsilon_j/kT}}{1 - e^{\alpha} e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

式中的 $\alpha$ 乘数可从下列附加条件中求算：

$$\sum_j n_j = \sum_j \frac{\omega_j e^{\alpha} e^{-\varepsilon_j/kT}}{1 - e^{\alpha} e^{-\varepsilon_j/kT}} = N$$

这就是玻色-爱因斯坦分布定律.

在三维平动子的相空间中，上述求和式可以演变为积分式

$$N = \sum_j n_j = \int_0^{\infty} \frac{\omega(\varepsilon) e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT} \mathrm{d}\varepsilon}{1 - e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT}}$$

式中

$$\omega(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} V \varepsilon^{1/2}$$

$$\frac{1}{1 - e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT}} = 1 + (e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT}) + (e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT})^2 + \cdots$$

这样，上述积分式给出

$$\begin{aligned} N = & \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{\sqrt{h^2}}\right)^{3/2} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT} [1 + (e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT}) \\ & + (e^{\alpha} e^{-\varepsilon/kT})^2 + \cdots] \mathrm{d}\varepsilon = \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] e^{\alpha} \\ & \times \left[1 + e^{\alpha} \frac{1}{2\sqrt{2}} + e^{2\alpha} \cdot \frac{1}{3\sqrt{3}} + \cdots\right] \\ = & Q_{\mathrm{Tr}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}}\right] \end{aligned}$$

以后我们还要回来利用这个公式. 而目前我们可以先从上式中得出，当 $\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right) \ll 1$ 时，

$$e^{\alpha} \doteq \left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right) \ll 1$$

$$n_j = \frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}} \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

这个结果指出，玻色-爱因斯坦分布就将在 $\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right) \ll 1$ 的条件下还原成为玻耳兹曼分布.

下面我们将为费密-狄喇克气体引出相应的分布公式.

### 25-3 费密-狄喇克气体及其分布公式

前面已经指出，费密-狄喇克气体分布特征是这样：气体在子的每一个量子状

态上至多只能安放一个子. 这样，在能级 $\varepsilon_j$ 的 $\omega_j$ 个量子状态中安排 $n_j$ 个子的方式数为

$$\frac{\omega_j\,!}{(\omega_j-n_j)\,!\ \ n_j\,!}$$

这相当于把 $n_j$ 个白球（安放了一个子的状态）和 $(\omega_j-n_j)$ 个红球（没有安放子的状态）排成一列所得的方式数. 而对一个能级分布数为 $n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$ 的分布来说，费密-狄喇克气体的微观状态数当为

$$t_X = \prod_j = \frac{\omega_j\,!}{(\omega_j - n_j)\,!\,n_j\,!}$$

我们可以应用拉格朗日不定乘数法，在附加条件

$$g = \sum_j n_j - N = 0$$

$$h = \sum_j n_j\varepsilon_j - E = 0$$

下，求算当函数

$$f = \ln\left[\prod_j \frac{\omega_j\,!}{(\omega_j - n_j)\,!\,n_j\,!}\right]$$

采取极大值时的能级分布数 $n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$. 这样，我们就要在下列方程中求解能级分布数 $(n_1, \cdots, n_j, \cdots)$ 和乘数 $(\alpha, \beta)$：

$$\frac{\partial f}{\partial n_j} + \alpha\frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta\frac{\partial h}{\partial n_j} = 0, j = 1, 2, \cdots$$

$$g = \sum_j n_j - N = 0$$

$$h = \sum_j n_j\varepsilon_j - E = 0$$

应用近似的斯透林公式后，可以得出

$$\frac{\partial f}{\partial n_j} = \ln\left(\frac{\omega_j}{n_j} - 1\right)$$

$$\frac{\partial g}{\partial n_j} = 1$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_j} = \varepsilon_j$$

代入上面的第一列方程中后得出

$$\ln\left(\frac{\omega_j}{n_j} - 1\right) + \alpha + \beta\varepsilon_j = 0$$

并得出费密-狄喇克分布中的能级分布数公式

$$n_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_j} + 1}$$

式中的 $\beta$ 乘数也可不难鉴定如下：$\beta=-\frac{1}{kT}$. 这样，费密-狄喇克气体最可几分布给出的费密-狄喇克分布公式为

$$n_j=\frac{\omega_j \mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}{1+\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}$$

式中的 $\alpha$ 乘数可以从下列附加条件中求算：

$$\sum_j n_j=\sum_j \frac{\omega_j \mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}{1+\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}=N$$

这就是费密-狄喇克分布定律.

在三维平动子的相空间中，上述求和式可以演变为积分式

$$N=\sum_j n_j=\int_0^{\infty}\frac{\omega(\varepsilon)\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon}{1+\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}}$$

这个积分式给出

$$\begin{aligned}N&=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}V\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\left[1-(\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT})+(\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT})^2-\cdots\right]\mathrm{d}\varepsilon\\&=\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]\mathrm{e}^{\alpha}\left[1-\mathrm{e}^{\alpha}\times\frac{1}{2\sqrt{2}}+\mathrm{e}^{2\alpha}\times\frac{1}{3\sqrt{3}}-\cdots\right]\\&=Q_{\mathrm{Tr}}\left[\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{\mathrm{e}^{n\alpha}}{n^{3/2}}\right]\end{aligned}$$

以后我们还要回来利用这个公式. 而目前我们可先从上式中得出，当 $\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)\ll 1$ 时，

$$\mathrm{e}^{\alpha}\doteq\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)\ll 1$$

$$n_j=\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\omega_j\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}$$

这意味着，费密-狄喇克分布将在 $\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)\ll 1$ 的条件下还原为玻耳兹曼分布.

下面我们将为玻色-爱因斯坦和费密-狄喇克气体引出一系列热力学函数.

### 25-4 两类量子气体的热力学函数

在前面各章中，我们从分子的能谱去联系气体的能级分布数、分布函数和热力学函数时，一般都以分子的配分函数 $Q$ 为重要媒介. 而在两类量子气体的场合中，从前面推引能级分布数起，我们已经失去了这个媒介. 在这个情况下，推引量子气体的热力学函数必须依靠新的途径和新的媒介. 为此，我们首先要交待一个有关广义力的原理.

现在我们要推引一个能适用于任何完全气体的压力公式，而这个公式可以推广为完全气体的广义力公式. 根据热力学第二定律，我们可以为任何气体给出

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

从而得出压力公式

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$$

对任何完全气体或独立的离域子体系来说，我们可以考虑三维平动子的能谱公式

$$\varepsilon(p,q,r) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(p^2+q^2+r^2)$$

$$p,q,r = 1,2,3,\cdots$$

这个公式也可写成下列形式：

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times (p^2+q^2+r^2)_j$$

$$j = 1,2,3,\cdots$$

从式中可见，当气体的体积 $V$ 有所改变时，平动能级 $\varepsilon_j$ 的能值将随着改变，而它的简并度 $\omega_j$ 却并不改变. 现设气体最可几分布的能级分布数为

$$n_1, n_2, n_3, \cdots, n_j, \cdots$$

则我们可以不难论证，在改变体积时，只要气体的能级分布数不改变，它的熵函数 $S$ 和子数 $N$ 也不会改变. 在这个结论的启示下，我们可以得出

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -\sum_j n_j \left(\frac{d\varepsilon_j}{dV}\right)$$

这个公式应该既适用于经典气体，也适用于量子气体. 下面在推引量子气体的热力学函数时，我们将利用这个公式. 但在这里，我们可以利用这个时机交待一下广义力的原理. 在上面的压力公式中，我们可以称压力为一种广义力，体积为与这种广义力对应的广度参数，完全气体中分布在能级 $\varepsilon_j$ 上的每个子对气体压力的贡献为

$$P_j = -\left(\frac{d\varepsilon_j}{dV}\right)$$

而在广度参数 $V$ 的微变 $\delta V$ 中，能级 $\varepsilon_j$ 上每个子对气体所作体积功 $P\delta V$ 的贡献当为

$$(\delta W)_j = P_j \delta V = -\left(\frac{d\varepsilon_j}{dV}\right)\delta V = -\delta\varepsilon_j$$

从而完全气体的体积功公式为

$$\delta W = P\delta V = -\sum_j n_j \delta\varepsilon_j$$

除压力和与它对应的体积以外，我们还可以遇到其他广义力和相应的广度参数，而上面的压力公式也可以相应地推广.

根据前面的状态数公式和最可几分布的能级分布数公式，我们可以为玻耳兹曼气体、玻色-爱因斯坦气体和费密-狄喇克气体给出最可几分布的状态数公式

$$t_B = e^{-N\alpha} e^{-\beta E} e^{PV/kT}$$

$$t_{BE} = e^{-N\alpha} e^{-\beta E} \left[ \prod_j (1 - e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})^{-\omega_j} \right]$$

$$t_{FD} = e^{-N\alpha} e^{-\beta E} \left[ \prod_j (1 + e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})^{\omega_j} \right]$$

它们的熵函数公式各为

$$S_B = k\ln t_B = -Nk\alpha + \frac{E}{T} + k\left(\frac{PV}{kT}\right)$$

$$S_{BE} = k\ln t_{BE} = -Nk\alpha + \frac{E}{T} - k\sum_j \omega_j \ln(1 - e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

$$S_{FD} = k\ln t_{FD} = -Nk\alpha + \frac{E}{T} + k\sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

现在为三种气体命名下列三个 $q$ 势函数①：

$$q_B = \frac{PV}{kT}$$

$$q_{BE} = -\sum_j \omega_j \ln(1 - e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

$$q_{FD} = \sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

这样，它们的熵函数可纳入下列形式：

$$S_{BE} = -Nk\alpha + \frac{E}{T} + kq_{BE}$$

$$S_{FD} = -Nk\alpha + \frac{E}{T} + kq_{FD}$$

下面我们要对乘数 $\alpha$ 和函数 $q$ 的含义有所分析.

我们不难想起，在得出经典气体和两类量子气体的最可几分布时，我们都按照拉格朗日不定乘数法得出下列起始方程式：

$$\frac{\partial \ln \hat{t}}{\partial n_j} + \alpha \frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta \frac{\partial h}{\partial n_j} = 0,$$
$$j = 1, 2, 3, \cdots$$

这个方程式可以给出

$$\sum_j \frac{\partial \ln \hat{t}}{\partial n_j} \delta n_j = -\alpha \sum_j \left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right) \delta n_j - \beta \sum_j \left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right) \delta n_j$$

并进一步给出

$$\delta \ln \hat{t} = -\alpha \delta N + \frac{1}{kT} \sum_j \varepsilon_j \delta n_j$$

① ter Haar, Elements of Statistical Mechanics (1955), 81.

式中$\hat{t}$代表最可几分布的状态数. 根据上面得出的完全气体的压力公式和体积功公式,我们可以得出

$$\sum_j \varepsilon_j \delta n_j = \delta E - \sum_j n_j \delta \varepsilon_j = \delta E + P\delta V$$

这样,我们可以为三个气体一起给出

$$\delta \ln \hat{t} = -\alpha\delta N + \frac{1}{kT}\delta E + \frac{1}{kT}P\delta V$$

并进一步给出

$$\delta S = -k\alpha\delta N + \frac{1}{T}\delta E + \frac{P}{T}\delta V$$

这个公式与热力学第二定律公式

$$\delta S = -\frac{\mu}{T}\delta N + \frac{1}{T}\delta E + \frac{P}{T}\delta V$$

对比后,得出

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}$$

式中 $\mu$ 为气体分子的化学势. 这个鉴定乘数 $\alpha$ 的结果显然既适用于经典气体,也适用于两类量子气体. 下面我们将对函数 $q$ 有所鉴定.

在前面三个 $q$ 函数的定义式中,我们不难窥见, 当指数 $e^{\alpha} \ll 1$ 时或在经典极限下,量子气体还原为经典气体,而量子气体的 $q$ 函数也还原为经典气体的 $q$ 函数,即

$$q_{\mathrm{BE}} \to q_{\mathrm{B}} = \frac{PV}{kT}$$

$$q_{\mathrm{FD}} \to q_{\mathrm{B}} = \frac{PV}{kT}$$

而适用于三个气体的公式

$$\delta S = -k\alpha\delta N + \frac{1}{T}\delta E + \frac{P}{T}\delta V$$

当可为两类量子气体给出

$$\delta q_{\mathrm{BE}} = \frac{P}{kT}\delta V$$

$$\delta q_{\mathrm{FD}} = \frac{P}{kT}\delta V$$

量子气体的这个结果与上面为经典极限得出的结果结合后,我们不难得出

$$q_{\mathrm{BE}} = \frac{PV}{kT}$$

$$q_{\mathrm{FD}} = \frac{PV}{kT}$$

因此，对经典气体和两类量子气体来说，前面定义的 $q$ 函数都可鉴定为下列热力学函数：

$$q=\frac{PV}{kT}=\frac{G+ST-E}{kT}=\frac{\mu N+ST-E}{kT}=\alpha N+\beta E+\frac{S}{k}$$

根据这个鉴定结果，结合上面得出的熵函数的微变公式

$$\delta S=-k\alpha\delta N+\frac{1}{T}\delta E+\frac{P}{T}\delta V$$

我们可以给出 $q$ 函数的微变公式如下：

$$\begin{aligned}\delta q&=\delta\left(\alpha N+\beta E+\frac{S}{k}\right)\\&=\alpha\delta N+N\delta\alpha+\beta\delta E+E\delta\beta+\frac{1}{k}\delta S\\&=N\delta\alpha+E\delta\beta-\beta P\delta V\end{aligned}$$

这样，我们可以为三种气体储备下列三个有用的公式：

$$N=\left(\frac{Nq}{N\alpha}\right)_{\beta,V}$$

$$E=\left(\frac{\partial q}{\partial\beta}\right)_{\alpha,V}$$

$$P=\frac{qkT}{V}$$

现在我们将先为玻色-爱因斯坦气体引出若干重要的热力学函数．对这类量子气体来说，$q$ 函数当为

$$q_{\mathrm{BE}}=-\sum_j\omega_j\ln(1-\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

当这个气体在量子场合下时，组成这个气体的平动子的能谱仍然可以认为是量子化并不突出的连续能谱．这样，我们可在三维平动子的相空间中给出上述 $q$ 函数如下：

$$\begin{aligned}q_{\mathrm{BE}}&=-\int_0^\infty\omega(\varepsilon)\ln(1-\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon})\mathrm{d}\varepsilon\\&=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}V\int_0^\infty\varepsilon^{1/2}\ln(1-\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon})\mathrm{d}\varepsilon\end{aligned}$$

在 $\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon}<1$ 的条件下，函数 $\ln(1-\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon})$ 可以展开如下：

$$\ln(1-\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon})=-\sum_{n=1}^\infty\frac{1}{n}(\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon})^n=-\sum_{n=1}^\infty\frac{\mathrm{e}^{n\alpha}}{n}\mathrm{e}^{n\beta\varepsilon}$$

而定积分

$$\int_0^\infty\varepsilon^{1/2}\mathrm{e}^{n\beta\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{kT}{n}\right)^{3/2}$$

最后，我们可以得出，玻色-爱因斯坦气体的 $q$ 函数为

$$q_{\mathrm{BE}} = \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]\mathscr{R}(\alpha) = (Q_{\mathrm{Tr}})\mathscr{R}(\alpha),$$

$$\mathscr{R}(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{n\alpha}}{n^{5/2}}$$

而从这个 $q$ 函数中，我们可以得出下列公式：

$$N = \left(\frac{\partial q_{\mathrm{BE}}}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = (Q_{\mathrm{Tr}})\mathscr{R}'(\alpha) = (Q_{\mathrm{Tr}})\left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{n\alpha}}{n^{3/2}}\right]$$

$$E = \left(\frac{\partial q_{\mathrm{BE}}}{\partial\beta}\right)_{\alpha,V} = \left(\frac{3}{2}kT\right)q_{\mathrm{BE}} = \left(\frac{3}{2}NkT\right)\left[\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}}{N}\right)\mathscr{R}(\alpha)\right]$$

$$= \left(\frac{3}{2}NkT\right)\left[\frac{\mathscr{R}(\alpha)}{\mathscr{R}'(\alpha)}\right]$$

$$P = \frac{qkT}{V} = \frac{[Q_{\mathrm{Tr}}\mathscr{R}(\alpha)]kT}{V} = \left(\frac{NkT}{V}\right)\left[\frac{\mathscr{R}(\alpha)}{\mathscr{R}'(\alpha)}\right]$$

上面的第一个公式也可写成

$$N=\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}}{A}\right)\left(1+\frac{1}{2^{3/2}A}+\frac{1}{3^{3/2}A^2}+\cdots\right)$$

式中 $A=\mathrm{e}^{-\alpha}$，从而得出

$$A=\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}}{N}\right)\left(1+\frac{1}{2^{3/2}A}+\frac{1}{3^{3/2}A^2}+\cdots\right)$$

并进一步得出

$$\frac{\mathscr{R}(\alpha)}{\mathscr{R}'(\alpha)}=\left(1+\frac{1}{2^{5/2}A}+\frac{1}{3^{5/2}A^2}+\cdots\right)\left(1+\frac{1}{2^{3/2}A}+\frac{1}{3^{3/2}A^2}+\cdots\right)^{-1}$$

$$=1-\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}-\cdots$$

这样，我们可以为玻色-爱因斯坦气体得出

$$E_{\mathrm{BE}}=\left(\frac{3}{2}NkT\right)\left(1-\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}-\cdots\right)$$

$$(PV)_{\mathrm{BE}}=(NkT)\left(1-\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}-\cdots\right)$$

这种气体的熵函数则为

$$S_{\mathrm{BE}}=-Nk\alpha+\frac{E}{T}+kq_{\mathrm{BE}}$$

$$=Nk\ln A+\frac{3}{2}Nk\left[\frac{\mathscr{R}(\alpha)}{\mathscr{R}'(\alpha)}\right]+Nk\left[\frac{\mathscr{R}(\alpha)}{\mathscr{R}'(\alpha)}\right]$$

$$=Nk\left[\ln A+\frac{5}{2}\left(1-\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}-\cdots\right)\right]$$

从式中可见，在 $A$ 较大的场合下，我们如果利用 $\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}}{N}\right)$ 来替代这些公式中的 $A$ 时，

也不致引起显著的误差.

费密-狄喇克气体的 $q$ 函数为

$$q_{\mathrm{FD}} = \sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

在 $e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}<1$ 的条件下,我们可以得出

$$q_{\mathrm{FD}} = Q_{\mathrm{Tr}}\mathscr{S}(\alpha),$$

$$\mathscr{S}(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}}$$

这个结果可以进一步给出

$$N = Q_{\mathrm{Tr}}\mathscr{S}'(\alpha),$$

$$\mathscr{S}'(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}}$$

$$E = \left(\frac{3}{2}NkT\right)\left[\frac{\mathscr{S}(\alpha)}{\mathscr{S}'(\alpha)}\right]$$

$$P = \left(\frac{NkT}{V}\right)\left[\frac{\mathscr{S}(\alpha)}{\mathscr{S}'(\alpha)}\right]$$

最后,我们可以得出

$$E_{\mathrm{FD}}=\left(\frac{3}{2}NkT\right)\left(1+\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}+\cdots\right)$$

$$(PV)_{\mathrm{FD}}=(NkT)\left(1+\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}+\cdots\right)$$

$$S_{\mathrm{FD}}=Nk\left[\ln A+\frac{5}{2}\left(1+\frac{1}{2^{5/2}A}-0.0658\,\frac{1}{A^2}+\cdots\right)\right]$$

在 $A$ 较大的场合下,$A$ 也可用 $\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}}{N}\right)$ 来替代.

## 25-5　气体的简并

从前面得出的热力学函数 $PV$ 和 $E$ 等看来,完全的量子气体的行为是与完全的经典气体有所不同的,一般把这个分歧归之于气体的简并. 在这个意义上,量子气体亦称简并气体. 我们在这里已经对简并这个名词赋予了与前不同的意义.

前面已经指出,经典气体向量子气体或简并气体的过渡决定于指数 $e^{\alpha}$ 的数值. 而当指数 $e^{\alpha}\ll 1$ 时,我们可以得出

$$e^{\alpha}=\frac{1}{A}\doteq\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)=\frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}}\ll 1$$

这时,经典气体不会向量子气体过渡,气体的简并也不会发生. 从上式可见,气体的简并当发生于气体的分子密度 $\left(\frac{N}{V}\right)$ 较大、分子质量($m$)较小和温度($T$)较低的场

合中. 对一般气体来说，即使温度降低到它们的沸点 $T_b$，$\left(\frac{N}{Q_{Tr}}\right)$以及指数 $e^{\alpha}$ 都是很小的. 表 25-1 给出若干气体的沸点和在沸点下给出的指数 $e^{\alpha}$ 的数值①.

**表 25-1　若干气体在沸点下给出的指数 $e^{\alpha}$ 的数值**

| | 沸　　点 $T_b$°K | $e^{\alpha}$ |
|---|---|---|
| A | 87.4 | $2\times10^{-6}$ |
| Ne | 27.2 | $10^{-4}$ |
| $H_2$ | 20.3 | $7\times10^{-3}$ |
| $He^4$ | 4.2 | 0.13 |
| $He^3$ | 3.2 | 0.4 |

除两种氦气以外，氢气应该是发生简并最有条件的气体了. 但氢气即使在 20.3°K 和一大气压下，作为一个完全的玻色-爱因斯坦气体给出的压力为

$$P\widetilde{V}=RT(1-1.49\times10^{-3})$$

从这个结果可见，简并引起的 $P\widetilde{V}$ 函数值的降低，比起同一温度和压力下 $H_2$ 分子间范德华力所引起的要小，从而氢气的简并所产生的效应并不明显. 而对其他气体来说，在大气压下和在它们的沸点附近，我们可得出指数

$$e^{\alpha}=\frac{1}{A}=\left(\frac{N}{Q_{Tr}}\right)<10^{-5}$$

这样，气体的简并并无实现的可能，从而玻耳兹曼分布定律总是可以适用的. 两种氦气在极低温下表现了一定的简并效应，下面当将有所探讨. 质量($m$)特别小的电子气是简并表现得最突出的气体. 金属中的电子气在室温下仍然给出指数 $e^{\alpha}\approx10^5$. 因此，在金属稳定存在的温度范围内，金属中的电子气总是一种高度简并的费密-狄喇克气体. 我们将在 § 26 中再回来讨论电子气. 下面我们要来谈谈两种氦气的简并问题.

$He^4$ 气在极低温下应该是一种玻色-爱因斯坦气体. 而在同一温度和压力下，完全的玻色-爱因斯坦气体，比起完全的玻耳兹曼气体来，函数 $E$ 和 $PV$ 都会偏低. 气体的简并所引起的这个偏差取决于指数 $e^{\alpha}$，即当指数

$$e^{\alpha}=\frac{1}{A}=\frac{Nh^3}{V(2\pi mKT)^{3/2}}$$

趋于零时，这个偏差也就趋于消失. 在上式中，若$\left(\frac{V}{N}\right)$，$m$ 和 $T$ 都较大，并使普朗克常数 $h$ 显得微不足道时，这个偏差也就随着趋于消失. 因此，这个偏差是一个十足的量子效应.

玻色-爱因斯坦气体在函数 $E$ 和 $PV$ 上产生负偏差的原因可以从它的能级分

① ter Haar, Elements of Statistical Mechanics (1955), 94.

布数公式中有所阐明. 这种气体的能级分布数公式为

$$n_j=\frac{\omega_j}{A\mathrm{e}^{\varepsilon_j/kT}-1}$$

而玻耳兹曼气体的分布公式为

$$n_j=\frac{\omega_j}{A\mathrm{e}^{\varepsilon_j/kT}}$$

在这两个公式中,分母$(A\mathrm{e}^{\varepsilon_j/kT}-1)$总要比$(A\mathrm{e}^{\varepsilon_j/kT})$小些,而对高能级来说,它们的差别并不那么显著,而对低能级来说,这个差别却特别显著. 而当 $A$ 较小或指数 $\mathrm{e}^{\alpha}$ 较大时,情况更是这样. 因此,玻色-爱因斯坦分布与玻耳兹曼分布对比起来,总是倾向于把较多的分子放在较低的能级上,而当 $A$ 越来越小或简并的程度越来越高时,情况更为突出. 在玻色-爱因斯坦气体中,分子倾向于集聚在较低能级上的效应,相当于一种在函数 $E$ 和 $PV$ 上产生负偏差的凝聚作用,而这种特殊的凝聚作用一般称为爱因斯坦凝聚. 在不完全气体中,分子间的范德华力也可使气体产生凝聚作用.

在玻色-爱因斯坦气体的分布公式中,为了维护 $n_j\geqslant 0$,我们可以不难指出,分母$(A\mathrm{e}^{\varepsilon_j/kT}-1)\geqslant 0$,从而可以得出

$$A\geqslant \mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}=1$$

因此,玻色-爱因斯坦气体的简并程度,当随 $A$ 从$+\infty\to 1$ 或随 $\alpha$ 从负值趋近于零而变得完全. 但当这种气体的简并变得完全或 $\mathrm{e}^{\alpha}\to 1$ 时,在利用相空间给出的积分式

$$N=\sum_j n_j=\int_0^{\infty}\frac{\omega(\varepsilon)\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon}{1-\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}}$$

中,$\varepsilon=0$ 附近发生的情况就值得注意了. 根据能级分布数公式,我们可以得出在最低能级 $\varepsilon_1=0$ 上的子数当为

$$n_1=\frac{\omega_1}{\dfrac{1}{\mathrm{e}^{\alpha}}-1}$$

从而若 $\mathrm{e}^{\alpha}=1$ 时,$n_1\to\infty$. 因此,在实际可达的简并程度下,$\mathrm{e}^{\alpha}$ 可以趋近于 1,但总还要比 1 小一点. 在相空间中,当 $\varepsilon=\varepsilon_1=0$ 时,经典函数 $\omega(\varepsilon)\to 0$,则若 $\mathrm{e}^{\alpha}=1$ 时,$n_1$ 将采取不定形式$\left(\dfrac{0}{0}\right)$,而若把 $\mathrm{e}^{\alpha}$ 看成稍稍小于 1 的话,$n_1$ 就会等于零. 这些结果都是要不得的. 因此,在 $\varepsilon=\varepsilon_1=0$ 的场合下,我们根本不应该利用相空间得出的公式. 但上面利用相空间得出的积分式仍然可以适用于 $\varepsilon>0$ 的场合,而在这样的场合中,若要 $\mathrm{e}^{\alpha}$ 很接近于 1 时,倒可索性把它当成 1 来处理. 因此,这个分析可以指出,当 $\mathrm{e}^{\alpha}$ 很接近于 1 时,可在 $\varepsilon>0$ 的场合下把 $\mathrm{e}^{\alpha}$ 看成 1,但对这个积分式在 $\varepsilon=0$ 附近给出的不合要求的结果,应该另行设法补救. 近似的做法是在 $\mathrm{e}^{\alpha}$ 很接近于 1

的场合下,索性把上述积分在 $e^{\alpha}=1$ 的情况下给出的结果看成是基态以外各能级上的子数的总和,即

$$N'=\sum_{j=2}^{\infty}n_j=\int_0^{\infty}\frac{\omega(\varepsilon)e^{\alpha}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon}{1-e^{\alpha}e^{-\varepsilon/kT}}=Q_{\mathrm{Tr}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}}$$

$$=Q_{\mathrm{Tr}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^{3/2}}=2.612\times\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]$$

这样,我们可以进一步给出

$$N=n_1+N'=n_1+2.612\times\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]$$

从式中可见,气体中分布在基态能级 $\varepsilon_1$ 上的子数 $n_1$ 当随绝对温度的上升而减小.现设当温度升至 $T_c$ 时,子数 $n_1$ 已降至零,即

$$N=N'=2.612\times\left[V\left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2}\right)^{3/2}\right]$$

$$T_c=\frac{h^3}{2\pi mk}\left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3}$$

这样的温度 $T_c$ 一般称为简并临界温度.简并临界温度的意义是这样:当温度 $T\gg T_c$ 时,气体中分布在基态能级 $\varepsilon_1$ 上的子数 $n_1=0$,而当温度 $T<T_c$ 时,分布在能级 $\varepsilon_1$ 上的子数为

$$n_1=N\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$

不难体会,这个临界温度是与爱因斯坦凝聚有关的临界点.

上面给出的理论分析结果可在液态 $He^4$ 的场合中取得某些验证.液态 $He^4$ 的克分子容积 $\widetilde{V}$ 给出,临界温度 $T_c$ 应为 3.14°K.从图 24-3 中可见,液态 $He^4$ 在 2.19°K确有一个转变点.在降温中,He Ⅰ 转变为 He Ⅱ.如果 He Ⅰ 主要由于范德华力凝聚成液体的话,在 2.19°K以下,爱因斯坦凝聚已在 He Ⅱ 中起着突出的作用[①].作为一个液体,以爱因斯坦凝聚为基础的 He Ⅱ 比起一般以范德华力凝聚为基础的液体来,也的确表现出高得反常的流动性和热导率,等等.

$He^3$ 气遵循的是费密-狄喇克统计.在低温下,它与 $He^4$ 气的行径有显著差别.直到 1°K附近,还没有发现任何与爱因斯坦凝聚有关的迹象.液态 $He^3$ 的沸点为 3.20°K,而它的挥发性似乎要比液态 $He^4$ 来得强.表 25-2 给出这两种液体在极低温下的饱和蒸气压数据[②],以资比较.

---

① London, *Phys. Rev.*, **54**, 947(1938); *J. Phys. Chem.*, **43**, 49 (1939).

② Abraham, Osborne and Weinstock, *Science*, **117**, 121 (1953).

**表 25-2　液态 $He^3$ 和 $He^4$ 在极低温下的饱和蒸气压**

| $T$°K | $P_{He^3}$ | $P_{He^4}$ |
|---|---|---|
| 1.0 | 8.7 毫米汞柱 | 0.12 毫米汞柱 |
| 1.5 | 50.7 | 3.59 |
| 2.0 | 152 | 24.2 |
| 2.5 | 334 | 78.5 |
| 3.0 | 618 | 183 |
| 3.35 | 890 | 293 |

下面我们将围绕光子气和电子气，进一步对气体的简并问题有所探讨.

## §26　光子气和电子气

如果对一般气体来说，要找到能验证量子统计的场合都会遇到困难的话，那么对一些特殊的“气体”来说，情况就有所不同了. 辐射定律公式说明，空腔辐射作为一个光子气，是一种遵循玻色-爱因斯坦统计的简并气体. 从金属的比热数据看来，使金属能导电和传热的电子气应该是一种高度简并的费密-狄喇克气体.

下面我们将应用玻色-爱因斯坦统计公式推引了普朗克的空腔辐射公式. 我们还可以从其他角度来推引这个公式. 例如，我们可以利用三个爱因斯坦系数以及它们之间的关系，引出这个公式. 最近磁共振谱和量子放大等原理的发现，已经重新唤起了人们对这些系数以及它们之间关系的注意. 最后，我们也交待了普朗克当时怎样在前人工作的基础上引出了这个公式，而在物理学中曾产生深远影响的能量子概念是这个推引过程中的副产物.

金属中电子气对金属比热的贡献很小. 在费密-狄喇克统计的基础上，索末菲(Sommerfeld)在 1928 年终于阐明了这个实验事实①. 1931 年，威尔逊(Wilson)又应用费密-狄喇克统计处理了半导体中的电子分布问题. 在处理电子体系的统计分布问题时，费密能级是一个重要的概念. 我们在交待金属和半导体中电子的统计分布时，都将对费密能级的意义和计算方法有所着重.

### 26-1　空腔辐射

作为一个光子气，空腔辐射也是一种简并气体. 我们将看到，辐射定律公式说明，光子气遵循玻色-爱因斯坦统计. 下面我们将从三个不同的角度推引辐射定律公式：

$$u(\nu)\,d\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\cdot\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

① Sommerfeld, *Z. Phys.*, **47**, 1 (1928).

式中 $u(\nu)d\nu$ 代表空腔单位体积中分布在频率间隔 $\nu\to\nu+d\nu$ 内的辐射的能量.

1. 光子气和玻色-爱因斯坦统计

如果我们对辐射的粒性认真对待,而把空腔辐射看成一个光子气时,就可以按照玻色-爱因斯坦统计公式引出辐射定律公式.

大家都知道,在康普顿(Compton)实验等中,光子表现为能量 $\varepsilon=h\nu$ 和动量 $p=\frac{h\nu}{c}$ 的粒子. 现在考虑一个体积为 $V$ 的空腔,对空腔中的一个光子来说,分布在动量间隔 $p\to p+dp$ 和频率间隔 $\nu\to\nu+d\nu$ 中的量子状态数可在相空间中求算如下:

$$\omega(p)dp=\frac{1}{h^3}\cdot V\cdot 4\pi p^2 dp=4\pi V\frac{\nu^2}{c^2}d\nu=\omega(\nu)d\nu$$

如果再考虑到光波是一种横波,横波可以偏振化,光子的相空间中每一个相胞就应该相当于两个偏振方向互相垂直的偏振状态,从而可以得出

$$\omega(\nu)d\nu=\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu$$

那么,光子气遵循怎样的分布公式呢? 光子气不同于一般气体,如果在达成平衡分布前后的总能量

$$E=\sum_j n_j(h\nu_i)$$

是守恒的话,那么光子的总数

$$N=\sum_j n_j$$

就不能守恒了. 这意味着,在求算最可几分布时,$\alpha$ 乘数所控制的那个项已经不起作用了,即 $\alpha=0$ 或 $e^{\alpha}=1$. 而在非简并的场合下,气体的 $e^{\alpha}\ll 1$. 因此,光子气应该是一个简并气体. 如果考虑光子气是玻色-爱因斯坦气体时,$e^{\alpha}=1$ 的气体还是一个高度简并的气体,并当给出分布公式

$$n(\nu)d\nu=\frac{\omega(\nu)d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

这样,空腔中分布在频率间隔 $\nu\to\nu+d\nu$ 中的光子的能量当为

$$\varepsilon(\nu)d\nu=[n(\nu)d\nu]h\nu=\frac{8\pi V}{c^2}\cdot\frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

而在空腔单位体积中分布在同一间隔中的光子的能量则为

$$u(\nu)d\nu=\frac{8\pi}{c^3}\cdot\frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

这个公式正是辐射定律公式.

2. 三个爱因斯坦系数以及它们之间的关系

爱因斯坦曾从另一个角度引出了同一个公式(1917). 他并不直接考虑辐射的

量子化，而考虑每个腔壁“分子”存在着一系列分立的能级 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_i,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$ 以及“分子”发射和吸收辐射时所依据的玻尔量子条件：

$$h\nu=\varepsilon_j-\varepsilon_i$$

现设腔壁“分子”能级 $\varepsilon_i$ 和 $\varepsilon_j$ 上的“分子”数各为 $n_i$ 和 $n_j$，则根据玻耳兹曼分布定律，我们可以给出

$$\frac{n_i}{n_j}=\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}}=e^{(\varepsilon_j-\varepsilon_i)/kT}=e^{h\nu/kT}$$

现在考虑“分子”发射和吸收辐射的三种基本过程. 第一，在能级 $\varepsilon_j$ 上的“分子”可以自发发射，并降迁至能级 $\varepsilon_i$. 单位时间内每个分子进行这种降迁的可几率设为 $A_{ji}$，则单位时间内进行自发发射降迁的分子数当为

$$A_{ji}n_j$$

其次，在能级 $\varepsilon_i$ 上的分子，可以在吸收辐射后跃迁至能级 $\varepsilon_j$，则根据质量作用定律，单位时间内进行这样的吸收跃迁的分子数可设为

$$B_{ij}n_iu(\nu)$$

第三，辐射既能把能级 $\varepsilon_i$ 上的“分子”跃迁到能级 $\varepsilon_j$ 上去，也就应该能把能级 $\varepsilon_j$ 上的分子降迁到能级 $\varepsilon_i$ 上去，即“分子”可以进行吸收跃迁，也可以进行受激发射降迁. 根据质量作用定律，单位时间中进行受激发射降迁的分子数可设为

$$B_{ji}n_ju(\nu)$$

在达成平衡时，能级 $\varepsilon_i$ 和 $\varepsilon_j$ 上的“分子数”应趋于不变. 这样，我们可以得出

$$A_{ji}n_j+B_{ji}n_ju(\nu)=B_{ij}n_iu(\nu)$$

并进一步得出

$$u(\nu)=\frac{A_{ji}n_j}{B_{ij}n_i-B_{ji}n_j}=\frac{A_{ji}}{B_{ij}e^{h\nu/kT}-B_{ji}}$$

式中 $A_{ji}$，$B_{ij}$ 和 $B_{ji}$ 称为三个爱因斯坦系数. 如果将上式与辐射定律公式对比后，当不难得出下列两个重要的关系式：

$$B_{ij}=B_{ji}$$

$$A_{ji}=\left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\right)B_{ji}$$

实际上，这两个关系式也可从量子理论中得出. 在这里，我们要顺便提到一个晚近在磁共振法和量子放大器等中取得重要应用的原理①. 根据前面的考虑，在能级 $\varepsilon_j$ 上的 $n_j$ 个“分子”中，单位时间内当有 $A_{ji}n_j$ 个“分子”进行自发发射，而有 $B_{ji}n_ju(\nu)$ 个“分子”进行受激发射，从而分子进行自发和受激发射的可几率当成 $A_{ji}n_j : B_{ji}n_ju(\nu)$ 之比，而比值

① Smith, Endeavour, **21**, 108 (1962).

$$r=\frac{A_{ji}n_j}{B_{ji}n_ju(\nu)}=\frac{A_{ji}}{B_{ji}u(\nu)}=e^{h\nu/kT}-1$$

从这个结果可见，当 $h\nu\gg kT$ 时，例如在可见紫外光谱区，分子的发射主要是自发发射，而当 $h\nu\ll kT$ 时，例如在微波区，分子进行自发发射的可能性是很小的，它的发射只能在受激的条件下取得，等等.

### 3. 瑞莱、靳斯和普朗克等原来的推引

最后，我们可以交待一下，瑞莱(Rayleigh)、靳斯(Jeans)和普朗克(1900，1901)是怎样引出辐射定律公式的. 众所周知，能量子的概念是通过这个公式介绍给整个自然科学的.

现设空腔是一个每边长度为 $l$ 的立方体. 我们可以论证，各个电磁波若要"站稳"在空腔中，它们都必须是波长和传播方向能与空腔的立方体相适应的驻波. 这个条件一般称为驻波条件. 大家对一个长度为 $l$ 的弦线产生驻波的条件是比较熟悉的. 图 26-1 中例示能"站稳"在这个立方体中的两个驻波. 第一个驻波的传播方向与立方体的单位向量 $\boldsymbol{i}$ 平行，从而它与立方体三个棱的单位向量 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 所成的方向角各为

$$\alpha=0^\circ$$
$$\beta=90^\circ$$
$$\gamma=90^\circ$$

它满足的驻波条件为

$$3\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\alpha=l$$

$$0\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\beta=0$$

$$0\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\gamma=0$$

而第二个驻波满足的条件为

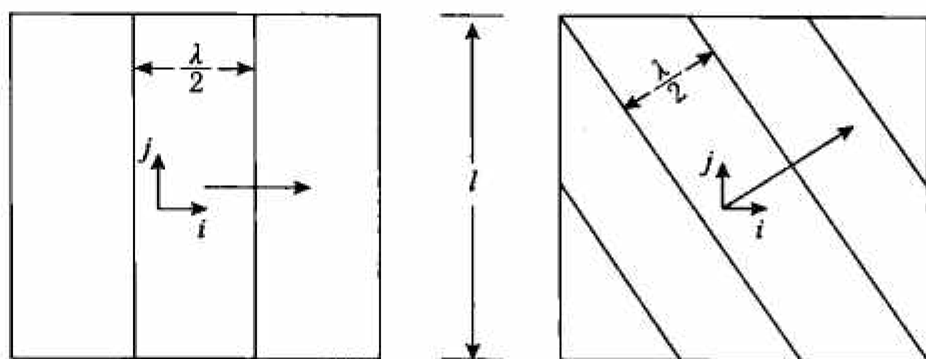



图 26-1　立方体空腔内的两个驻波

$$3\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\alpha=l\left(\frac{3}{\sqrt{13}}\right)$$

$$2\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\beta=l\left(\frac{2}{\sqrt{13}}\right)$$

$$0\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\gamma=0$$

推广起来，立方体空腔内的每一驻波应满足的条件为

$$p\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\alpha$$

$$q\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\beta$$

$$r\times\frac{\lambda}{2}=l\cos\gamma$$

式中 $p$、$q$ 和 $r$ 各为正整数，而每一套这样的整数代表一个可以存在于上述立方体空腔内的驻波. 而从上式可见，$p,q$ 和 $r$ 的平方和为

$$p^2+q^2+r^2=\frac{4l^2}{\lambda^2}=\frac{4\nu^2l^2}{c^2}$$

那么，频率 $\nu=0\to\nu$ 或 $\nu=\nu\to\nu+d\nu$ 的范围内究竟可有多少个驻波呢？现在请设想一个立方点阵，它的每一个立方单胞的体积设为 1. 这样，在半径为$\frac{2l\nu}{c}$的圆球的第一个象限内包含的点阵点数应该就是它的体积，即

$$\frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2l\nu}{c}\right)^3=\frac{4}{3}\pi\frac{l^3\nu^3}{c^3}$$

而每一个点阵点当代表一套整数$(p,q,r)$，从而也代表一个驻波. 因此，上面的点阵点数实际上就是立方体空腔中分布在频率 $\nu=0\to\nu$ 范围内的驻波数. 这样，立方体空腔中分布在频率间隔 $\nu\to\nu+d\nu$ 内的驻波数当为

$$\frac{4}{3}\pi\frac{l^3(\nu+d\nu)^3}{c^3}-\frac{4}{3}\pi\frac{l^3\nu^3}{c^3}=4\pi\frac{l^3\nu^3d\nu}{c^3}=\frac{4\pi V}{c^3}\nu^2d\nu$$

如果考虑到电磁波是一种横波，上面得出的每一套整数实际上相当于两个偏振状况不同的驻波，从而可以得出，间隔 $\nu\to\nu+d\nu$ 中的驻波数当为

$$\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2d\nu$$

因此，在空腔的单位体积中分布在间隔 $\nu\to\nu+d\nu$ 内的驻波数为

$$n(\nu)d\nu=\frac{8\pi}{c^3}\nu^2d\nu$$

现在设想，立方体空腔内频率为 $\nu$ 的驻波，当与腔壁中基本频率为 $\nu$ 的单维简谐振子体系达成平衡. 这样，空腔内每一个频率为 $\nu$ 的驻波相当于一个基本频率为 $\nu$ 的单维简谐振子. 而在温度 $T$°K下，基本频率为 $\nu$ 的单维简谐振子体系摊给每个

振子的平均振动能为$\bar{\varepsilon}_\nu$，则在上述平衡中空腔辐射摊给每个频率为 $\nu$ 的驻波的平均能量亦为$\bar{\varepsilon}_\nu$，从而可以给出，空腔单位体积中分布在频率间隔 $\nu \to \nu + d\nu$ 内的能量当为

$$u(\nu)d\nu = \left(\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu\right)\bar{\varepsilon}_\nu$$

现在要来谈谈，单维简谐振子体系在温度 $T$°K下摊给每个振子的平均振动能究竟有多大？普朗克正是在这个环节上得出了能量子概念. 如果考虑腔壁振子体系是能谱连续的经典振子体系时，不难得出，平均振动能$\bar{\varepsilon}_\nu = kT$. 这样，上面的公式就给出瑞莱-靳斯公式

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu$$

这个公式只适用于低频率的区域中. 普朗克根据黑体辐射的实验测定结果，把适用于低频范围内的瑞莱-靳斯公式和高频范围内的维恩(Wien)公式

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-h\nu/kT} d\nu$$

归并为一个能适用于整个频率范围内的经验公式

$$u(\nu)d\nu = \frac{c_1 \nu^3 d\nu}{e^{c_2\nu/T} - 1}$$

他进一步指出，如果要从理论上引出这个与实验相符的辐射公式时，必须放弃简谐振子的连续能谱，并提出基本频率为 $\nu$ 的简谐振子只能采取分立的能值：$0, h\nu, 2h\nu, \cdots, nh\nu, \cdots$，即简谐振子的能量只能按能量子 $h\nu$ 的能量一份一份地增加. 这样，在温度 $T$°K下，基本频率为 $\nu$ 的振子体系摊给每个振子的平均振动能为

$$\bar{\varepsilon}_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

从而给出辐射公式

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

而更重要的是普朗克把能量子的概念引入了当时的物理学.

### 26-2　金属中的电子气

谈到电子气，我们不能不联想到金属以及它们的一系列特征. 金属的导电、导热和光泽等性能是非常引人注意的标志，而且也是非常有用的性能. 揭示金属性能的起源，也是一个受到重视的科学方向. 从 1900 年前后以来，德鲁特(Drude)等已把金属的特征与其中的自由电子联系在一起，并提出电子气模型来阐明金属的一系列性能和表现. 从近代物质结构理论来看，认为金属中存在着摆脱了原子束缚的离域电子，也是合理的. 图 26-2 的(甲)示意金属中的正离子对电子所施予的周期

位阱. 而对金属原子外层的价电子来说,这个周期位阱可以近似地看成一个平底位阱,约如图 26-2. 的(乙)中所示.

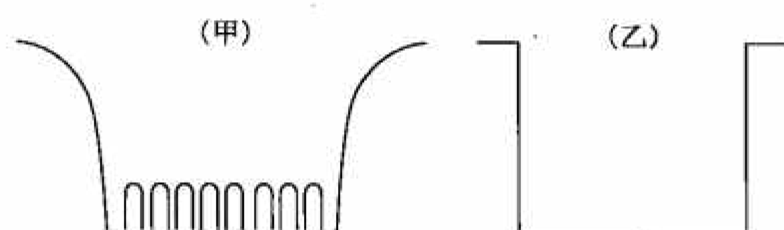



图 26-2 金属中离域价电子所处的周期位阱(甲)和近似的位能箱子(乙)

作为一种简并气体,电子气显然是费密-狄喇克气体. 而且在金属能存在的整个温度范围内,金属中的电子气是一种高度简并的费密-狄喇克气体. 为什么这样说呢? 一个气体要是还原为非简并气体的话,应满足下列要求:

$$\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)=\left(\frac{N_{\circ}}{\widetilde{V}}\right)\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\ll 1$$

而对金属中的电子气来说,$\widetilde{V}\simeq 10$ 厘米$^3$ 和 $m\simeq 10^{-27}$ 克,从而可以给出

$$\left(\frac{N_{\circ}}{\widetilde{V}}\right)\left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT}\right)^{3/2}\simeq 10^7\times T^{-3/2}$$

这样,金属中的电子气,由于$\left(\frac{V}{N}\right)$和 $m$ 都很小,要到$\sim 10^6$°K时才能成为一个非简并的玻耳兹曼气体,而在金属稳定存在的整个温度范围内,即在 $T=0\rightarrow 10^3$°K的范围内,其中的电子气只能是一个高度简并的费密-狄喇克气体.

现在我们先来交待一下金属中电子气在低温极限下时的情况. 费密-狄喇克气体的能级分布数公式为

$$n_j=\frac{\omega_j}{e^{(\epsilon_j-\mu)/kT}+1}$$

或

$$n(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=\frac{\omega(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT}+1}$$

利用相空间给出的公式 $\omega(\epsilon)=2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\epsilon}$,并考虑到电子有两个自旋状态,我们就可从下式中得出 $\mu$:

$$N=\int_0^{\infty}\frac{2\omega(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT}+1}=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\epsilon}\mathrm{d}\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT}+1}$$

在玻色-爱因斯坦气体的场合中,当 $T\rightarrow 0$ 时,$\mu$ 从负值趋于零. 而从费密-狄喇克气体给出的上式可见,在温度趋于 0°K时,$\mu$ 总不能采取负值. 现设在 0°K下电子气的化学势 $\mu=\mu_0>0$,则从分布公式可见,对 $\epsilon_j\leqslant\mu_0$ 的能级来说,$n_j=2\omega_j$,而对 $\epsilon_j>\mu_0$

的能级来说，$n_j=0$. 根据这个分析，我们可在上式中将定积分分成两段写出如下：

$$N = 4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\left[\int_0^{\mu_0}\frac{\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{-(\mu_0-\varepsilon)/kT}+1}+\int_{\mu_0}^{\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu_0)/kT}+1}\right]$$

式中第二个定积分的值为零，而第一个定积分可求算如下：

$$\int_0^{\mu_0}\frac{\sqrt{\varepsilon}\ \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{-(\mu_0-\varepsilon)/kT}+1}+\int_0^{\mu_0}\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2}{3}\mu_0^{3/2}$$

因此，电子气在 0°K下给出

$$N=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{3}\mu_0{}^{3/2}\right)$$

并进一步给出

$$\mu_0=\frac{h^2}{8m_e}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}$$

这样，金属中的电子气在 0°K的能量当为

$$\begin{aligned}E_0&=\int_0^{\infty}n(\varepsilon)\varepsilon\mathrm{d}\varepsilon=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\mu_0}\frac{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\ \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{-(\mu_0-\varepsilon)/kT}+1}\\&=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\mu_0}\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{5}\mu_0{}^{5/2}\right)\\&=N\left(\frac{3}{5}\mu_0\right)=\frac{3h^2N}{40m_e}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}\end{aligned}$$

这个能量是电子气的零点平动能. 如果将电子气中的 $N$ 个电子按照泡利原理安放在能量最低的$\left(\frac{N}{2}\right)$个平动状态上时，亦可给出同一结果. 下面给出的压力称为零点压力：

$$P_0=\frac{2}{3}\left(\frac{E_0}{V}\right)=\frac{2h^2}{5m_e}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$

费密-狄喇克气体的零点平动能和零点压力，正如玻色-爱因斯坦气体的爱因斯坦凝聚那样，是典型的量子效应. 图 26-3 中示出电子气在 0°K 下填充能量最低的$\left(\frac{N}{2}\right)$个量子状态的情况. 图中能量等于化学势 $\mu_0$ 的能级 $\varepsilon_F$ 一般称为费密能级.

现在我们要交待一个金属中电子气在 0°K以上时的情况. 根据费密-狄喇克分布公式，我们可以为温度 $T$°K下的电子气给出

$$\begin{aligned}N&=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\ \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}\\&=\frac{3}{2}N\varepsilon_F{}^{-3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}\end{aligned}$$

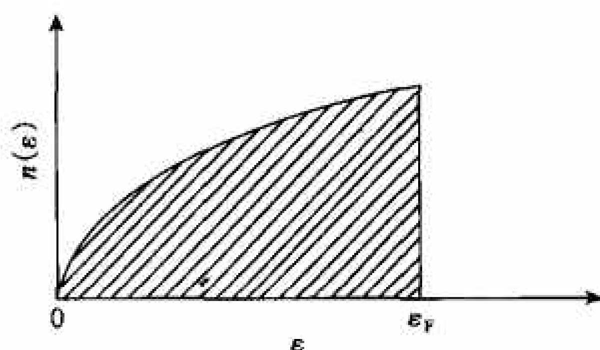



图 26-3　电子气在 0°K 下的能级分布

$$E = 4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

$$= \frac{3}{2}N\varepsilon_F{}^{-3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

第一式应可给出化学势函数 $\mu(T)$，而将得出的 $\mu(T)$ 放在第二式中后可给出能量函数 $E(T)$. 上面两式中的定积分求算起来不像前面的那么简便，但在 $T\ll\left(\frac{\mu_0}{k}\right)$ 的条件下，经过一番周折，可以把温度 $T$°K下的函数 $\mu$，$E$ 和 $P$ 等按 $\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)$ 的幂次级数展开如下①：

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{80}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right]$$

$$E=E_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right]$$

$$P=P_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right]$$

从而我们还可以得出

$$C=\frac{dE}{dT}=Nk\left[\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)-\frac{3\pi^4}{20}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^3+\cdots\right]$$

$$S=\int_0^T\frac{C_V\,dT}{T}=Nk\left[\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)-\frac{\pi^4}{20}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^3+\cdots\right]$$

这些公式适用于 $T\ll\left(\frac{\mu_0}{k}\right)$ 的范围内，而对一般金属来说，即使在熔点上下都还远远没有越出这个范围. 现在可以再回来看一看电子气的分布公式

$$n_j=\frac{2\omega_j}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT}+1}$$

或

$$n(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{2\omega(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

在 0°K以上，化学势 $\mu<\mu_0$，从而可以设想，如果在低能区中 $n(\varepsilon)$ 还接近于 $2\omega(\varepsilon)$ 的话，而到 $\varepsilon\doteq\mu$ 的区域内，$n(\varepsilon)$ 比 $2\omega(\varepsilon)$ 偏低的情况就越来越显著了. 而当 $\varepsilon\geqslant\mu$ 时，在 $T>0$ 的场合下，$n(\varepsilon)$ 也不立刻降为零，但下降的趋势是明显而突出的. 图 26-4 中示出电子气在 $T$°K的费密分布密度函数

$$f=\frac{n(\varepsilon)}{\omega(\varepsilon)}=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

① Mayer and Mayer, Statistical Mechanics (1940), 378—387.

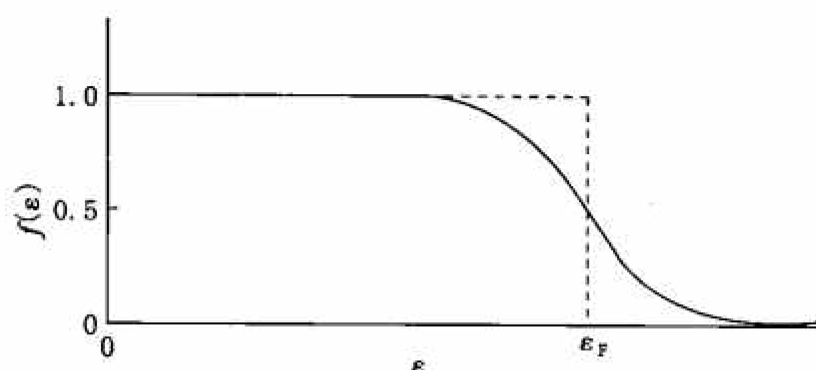



图 26-4 电子气在 $T$°K的费密分布密度函数

在上面的结果中，特别值得注意的是电子气对金属比热的贡献. 金属中原子振动所贡献的比热可按德拜公式求算. 金属中既存在着电子气，而这个电子气若为经典气体时，根据能量均分定律，它对金属的克原子比热的贡献应约为 $\frac{3}{2}R$. 但金属比热的测定结果指出，电子气的贡献一般是很小的. 这个结果正好证实，电子气是一种高度简并的费密-狄喇克气体. 从前面的比热公式中可见，电子气对金属的原子比热的贡献约为

$$\widetilde{C}_V \doteq \frac{\pi^2}{2}R\frac{T}{T_F} \simeq 10\left(\frac{T}{T_F}\right)\text{卡·度}^{-1}\text{·克电子}^{-1}$$

式中费密温度定义为 $T_F=\frac{\mu_0}{k}$. 下面给出若干种金属的费密温度的计算值[①]:

| 金　属 | Li | Na | K | Cu | Ag | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_F\times10^{-3}$(°K) | 55 | 36.5 | 24 | 82 | 64 | 64 |

因此，在室温下，电子气对金属的克原子比热的贡献约为 0.05 卡·度$^{-1}$，只及原子振动所作贡献的 1%.

从上面的分析和讨论可见，要掌握一个电子气的费密-狄喇克分布，首先要掌握它的化学势 $\mu$，正如在掌握玻耳兹曼分布时需要掌握配分函数 $Q$ 那样，而在后者中化学势 $\mu=kT\ln\frac{N}{Q}$. 前面我们把金属中电子气在 0°K时其能量 $\varepsilon=\mu_0$ 的能级定义为费密能级 $\varepsilon_F$，以后我们将把这个定义推广，即在其他电子气的场合和其他温度下，也把能量 $\varepsilon=\mu$ 的能级定义为体系的费密能级 $\varepsilon_F$.

最后，我们还要通过热发射和接触电位问题对电子气的费密能级的意义进一步有所申述.

在图 26-2 的(乙)中，金属的电子气如同盛在一个平底容器中的流体，流体的水平面即为费密能级，而容器的深度设为 $\varepsilon_s$，那么水平面离容器口的距离为

① Mott and Jones, The Theory of Properties of Metals and Alloys (1936), 181.

$\phi=\varepsilon_s-\varepsilon_F$，而一般称函数 $\phi$ 为金属的功函数，它代表流体从容器中泼出前所需克服的高度．从图中的情况可以想到，在一定温度下，越出金属的自由电子数目，不决定于 $\varepsilon_s$，而决定于费密能级离位垒顶的距离，即决定于功函数 $\phi$．下面是我们要推引的有关金属热发射的里查孙-杜许曼(Richardson-Dushmam)方程：

$$I=A(I-r)T^2e^{-\phi/kT}$$

式中 $I$ 为金属表面单位面积上发出的热发射电流，而系数

$$A=4\pi em_ek^2/h^3=120.1\ \text{安培}\cdot\text{厘米}^{-2}\cdot\text{度}^{-2}$$

$r$ 则称为反射系数．

金属中某一自由电子若要越出金属的表面时，它在与这个表面垂直的方向上的动量设为 $p_x$，则可给出

$$p_x\geqslant\sqrt{2m_e\varepsilon_s}$$

在金属的单位体积中，动量分量在 $p_x\to p_x+dp_x$ 间隔内的电子数为

$$n(p_x)dp_x=\left(\frac{2}{h^3}\right)dp_x\iint_{-\infty}^{+\infty}\frac{dp_ydp_z}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

式中 $\mu=\varepsilon_F$．我们关心的电子是满足不等式：$p_x\geqslant\sqrt{2m_e\varepsilon_s}$ 和 $\varepsilon\geqslant\varepsilon_s$ 的电子，而对这样的电子来说，$(\varepsilon-\varepsilon_F)\geqslant\phi\gg kT$，从而上式可演化为

$$n(p_x)dp_x=\frac{2}{h^3}e^{\varepsilon_F/kT}e^{-p_x^2/2m_ekT}dp_x\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_y^2/2m_ekT}dp_y\times\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_z^2/2m_ekT}dp_z$$

$$=\frac{4\pi m_ekT}{h^3}e^{\varepsilon_F/kT}e^{-p_x^2/2m_ekT}dp_x$$

这样，金属热发射产生的电流当为

$$I=\int_{\sqrt{2m_e\varepsilon_s}}^{\infty}\left(\frac{p_x}{m_e}e\right)n(p_x)dp_x=\frac{e}{m_e}\int_{\sqrt{2m_e\varepsilon_s}}^{\infty}p_xn(p_x)dp_x$$

$$=\frac{4\pi em_ek^2}{h^3}T^2e^{-\phi/kT}$$

式中 e 为电子的电荷．以上的推引中还没有考虑反射系数．

现在考虑两个功函数各为 $\phi_A$ 和 $\phi_B$ 的金属 A 和 B，它们的费密能级 $(\varepsilon_F)_A$ 和 $(\varepsilon_F)_B$ 相对于共同的体外静止电子能级 $\varepsilon_0$ 的情况，约如图 26-5 的(甲)中所示．现在设想把它们用导线连接起来，应该可以预期有电流产生，电子应该会从化学势或费密能级较高的金属 A 进入较低的金属 B，并使金属 A 和 B 各荷正电和负电，俾可产生一个电位差 $\mathscr{V}_{AB}$ 来补偿化学势差．这样，当这两个金属中的电子气达成平衡和它们的化学势最后趋于一致时，电流也就中止．图 26-5 的(乙)中示出，金属 A 荷正电后，其体外静止电子能级和费密能级都相应地降低，而金属 B 荷负电后，其体外静止电子能级和费密能级也相应地提高．最后，两个金属中的费密能级已经拉平，但它们之间却将保持一定的电位差 $\mathscr{V}_{AB}$．这个电位差一般称为金属 A 和 B 的接

触电位. 而这个电位差既能补偿金属 A 和 B 的化学势差，并使它们趋于一致，则我们可以得出

$$e\mathscr{V}_{AB} = \phi_B - \phi_A$$

式中 e 为电子的电荷.

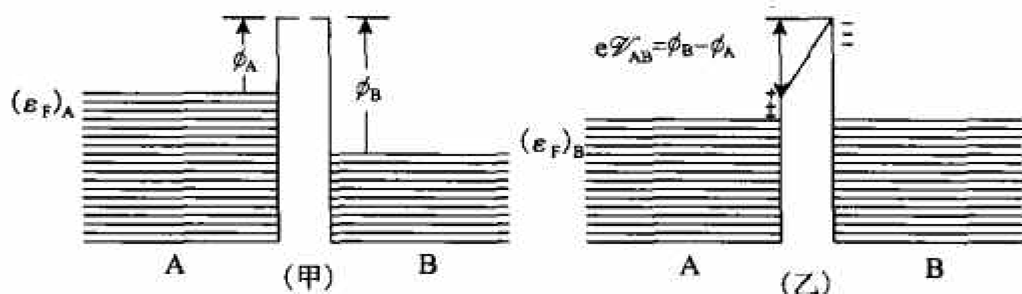



图 26-5　金属 A 和 B 的接触与其中电子气的平衡：(甲)电子气达成平衡之前；(乙)电子气达成平衡之后

## 26-3　半导体中的电子和空穴

固体具有点阵结构，其中的电子也必活动于周期位场中. 图 26-2 的(甲)中示出固体中电子的周期位阱. 量子理论指出，周期位阱中电子的能级当具有能带构造. 图 26-6 中示出固体中电子的能带. 固体的电子结构决定于它的能带构造和其中电子充填在能带中的情况. 而固体的导电类型又与它的能带构造和电子结构有关. 图 26-6 的(甲)示意金属的能带构造和电子结构，其中半满的能带称为导带，而金属导电主要依靠导带中的电子.(乙)示出绝缘体和半导体的能带构造和电子结构，满带和空带之间的禁带宽度 $\Delta\varepsilon_g$ 是区别绝缘体和半导体的标志.

现在我们要来考虑一下绝缘体和半导体中电子的统计分布[①]. 费密-狄喇克分布公式给出分布数

$$n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

现在定义函数

$$f(\varepsilon) = \frac{n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

为费密分布密度函数. 在这个公式中，化学势 $\mu$ 也当明确为费密能级 $\varepsilon_F$. 在处理电子体系的统计分布问题时，确定体系的费密能级是一个关键所在的步骤.

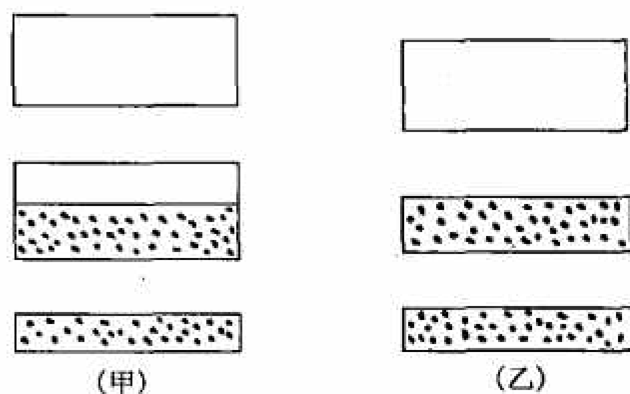



图 26-6　固体的能带构造和电子结构 (甲)金属；(乙)绝缘体和半导体

不妨先来考虑绝缘体中电子的统计分

① Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, **A133**, 458(1931); **A134**, 277(1931).

布问题.

现设有一个绝缘体,能带构造约如图 26-7 中所示. 从图中可见,它的能带很狭,禁带很宽,从而可把每一个能带看成 $N$ 个几乎是简并的量子状态. 而最上面的一个满带的能量和简并度设为 $\varepsilon_v$ 和 $N$,而它上面空带的能量和简并度设为 $\varepsilon_c$ 和 $N$,则在 $T$°K下,满带中的电子数当为

$$N_v = Nf(\varepsilon) = \frac{N}{e^{(\varepsilon_v - \varepsilon_F)/kT} + 1}$$

而空带中的电子数为

$$N_c = Nf(\varepsilon) = \frac{N}{e^{(\varepsilon_c - \varepsilon_F)/kT} + 1}$$

图 26-7　绝缘体能带的简化模型和电子分布情况

在 0°K 的场合下,应该给出下面两个公式:$N_v = N$ 和 $N_c = 0$. 这样,不难得出,$\varepsilon_v < \varepsilon_F < \varepsilon_c$,从而初步明确了费密能级的位置. 而在 $T$°K的场合下,我们可以给出

$$N = N_v + N_c = \frac{N}{e^{(\varepsilon_v - \varepsilon_F)/kT} + 1} + \frac{N}{e^{(\varepsilon_c - \varepsilon_F)/kT} + 1}$$

从式中可以得出费密能级 $\varepsilon_F$ 如下:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2}(\varepsilon_v + \varepsilon_c)$$

根据这个结果,图 26-7 中还画出了费密分布密度函数 $f(\varepsilon)$. 这样,我们可以给出,空带中的电子数为

$$N_c = \frac{N}{e^{(\varepsilon_c - \varepsilon_v)/2kT} + 1} = \frac{N}{e^{\Delta\varepsilon_g/2kT} + 1} \doteq Ne^{-\Delta\varepsilon_g/2kT}$$

而满带中的电子数则为

$$N_v = N - N_c = N(1 - e^{-\Delta\varepsilon_g/2kT})$$

比起全满时,这个能带已经缺少了$(N - N_v)$个电子了,可以认为是拥有$(N - N_v)$个空穴的未满能带. 根据能带理论,空带中的电子是能导电的载流子,而未满的能带对导电也有贡献,从而未满能带中的空穴也可认为是能导电的载流子. 下面处理半导体电子的统计分布时,我们将经常涉及空带中的电子和未满带中的空穴.

现在可以考虑半导体中电子的统计分布问题. 图 26-8 示出一个本征半导体的能带模型. 从图中可见,禁带宽度为 $\Delta\varepsilon_g$,而满带顶和空带底的能值各设为 $\varepsilon_v$ 和 $\varepsilon_c$,则在 $T$°K下,空带中的电子数当为

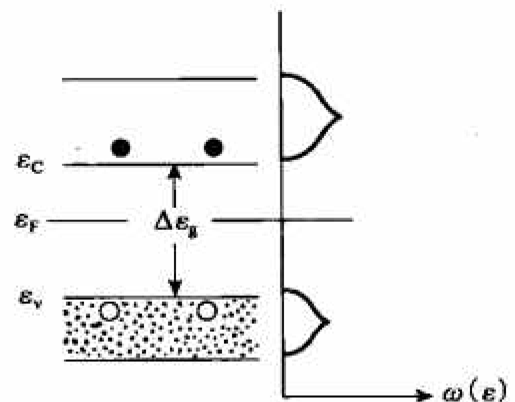


图 26-8　半导体的能带模型

$$N_c = \int_{\varepsilon_c}^{\text{顶}} f(\varepsilon)\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

式中费密分布密度函数仍为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}+1}$$

在这个问题中，费密能级要是仍在能级 $\varepsilon_v$ 和 $\varepsilon_c$ 的正中间的话，则对空带来说，$(\varepsilon-\varepsilon_F)\gg kT$，从而可以得出

$$f(\varepsilon) \doteq \mathrm{e}^{-(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}$$

这个结果说明，在空带中电子的分布实际上已还原为玻耳兹曼分布. 而从上述分布密度函数中可见，空带中的电子基本上集中在带底附近. 因此，在求算上面的积分时，只要明确 $\omega(\varepsilon)$ 在带底附近的情况就可以了. 而在带底附近，我们可以为单位体积的半导体给出

$$\omega(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_e^*)^{3/2}(\varepsilon-\varepsilon_c)^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$$

式中 $m_e^*$ 为空带中电子的有效质量. 活动在晶体中的电子实际上具有质量 $m_e$，但若把它简单地看成平动箱中的电子时，它显得具有表观质量 $m_e^*$. 根据上式，我们可以给出积分

$$N_c = \left(\frac{4\pi}{h^3}\right)(2m_e^*)^{3/2}\int_{\varepsilon_c}^{\infty}\frac{(\varepsilon-\varepsilon_c)^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}+1}$$

只要以后得出的 $\varepsilon_F$ 能满足不等式 $(\varepsilon_c-\varepsilon_F)\geqslant 4kT$，上述积分可简化为

$$N_c \doteq \left(\frac{4\pi}{h^3}\right)(2m_e^*)^{3/2}\int_{\varepsilon_c}^{\infty}(\varepsilon-\varepsilon_c)^{1/2}\mathrm{e}^{(\varepsilon_F-\varepsilon)/kT}\mathrm{d}\varepsilon = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{(\varepsilon_F-\varepsilon_c)/kT}$$

在 $T$°K下满带中的空穴数为

$$N_h = \int_{\text{底}}^{\varepsilon_v}\omega(\varepsilon)[1-f(\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon$$

式中

$$\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \left(\frac{4\pi}{h^3}\right)(2m_h^*)^{3/2}(\varepsilon_v-\varepsilon)^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$[1-f(\varepsilon)] = 1-\frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}+1} \doteq \mathrm{e}^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}$$

式中 $m_h^*$ 为空穴的有效质量. 空穴在这些函数中显得是表观质量为 $m_h^*$ 的平动子. 从这个结果可见，在满带中空穴的分布倒是玻耳兹曼分布. 前面已经指出，在空带中电子都沉在带底附近. 也当不难估计，在满带中空穴当浮在带顶附近. 这样，上面的积分当给出

$$N_h = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{(\varepsilon_V-\varepsilon_F)/kT}$$

对本征半导体来说，空带中的 $N_c$ 个电子既来自满带，则 $N_c=N_h$，从而得出，费密能级为

$$\varepsilon_F=\frac{1}{2}(\varepsilon_c+\varepsilon_v)+\frac{3}{4}kT\ln\frac{m_h^*}{m_e^*}$$

因此，在 $m_h^*=m_e^*$ 的场合中，费密能级仍位于满带顶和空带底的正中间. 但在一般场合中，既可给出 $m_h^*>m_e^*$，从而费密能级就会随着温度而有所上升.

半导体中可以含有若干给电子或受电子的杂质原子，它们会给出杂质能级. 图 26-9 中示出杂质半导体的模型. 图(甲)示出一个 $n$-型杂质半导体. 现设每一立方厘米半导体中有 $N_d$ 个简并给电子能级 $\varepsilon_i$. 只要温度不高时，满带中电子的激发可以暂不考虑，而只须考虑给电子能级上电子的激发. 在 0°K 下 $N_d$ 个电子都应分布在给电子能级 $\varepsilon_i$ 上，而在温度不高时，设 $(\varepsilon_c-\varepsilon_F)\geqslant 4kT$，则空带中的电子数为

$$N_c=\int_{\varepsilon_c}^{\text{顶}}f(\varepsilon)\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=2\left(\frac{2\pi m_e^*kT}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{(\varepsilon_F-\varepsilon_c)/kT}$$

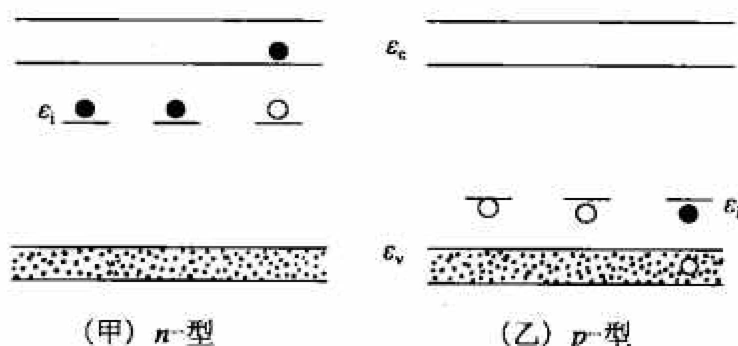



图 26-9　半导体中的杂质能级：(甲)$n$-型半导体的给电子能级；(乙)$p$-型半导体的受电子能级

又设 $(\varepsilon_F-\varepsilon_i)\geqslant 4kT$，则给电子能级上的空穴数为

$$N_d[1-f(\varepsilon_i)]=N_d\left[1-\frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\varepsilon_F)/kT}+1}\right]\doteq N_d\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\varepsilon_F)/kT}$$

空带中电子既是从给电子能级上激发过来的，则可得出等式

$$2\left(\frac{2\pi m_e^*kT}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{(\varepsilon_F-\varepsilon_c)/kT}=N_d\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\varepsilon_F)/kT}$$

并进一步得出，费密能级为

$$\varepsilon_F=\frac{1}{2}(\varepsilon_i+\varepsilon_c)+\left(\frac{kT}{2}\right)\ln\left[\frac{N_d}{2\left(\frac{2\pi m_e^*kT}{h^2}\right)^{3/2}}\right]$$

图(乙)中示出 $p$-型半导体的模型，其中空穴的统计分布问题也可按同一原理处理.

严格而论，完全气体的分布若不是玻色-爱因斯坦分布，就会是费密-狄喇克分布. 偶数个基本粒子构成的离域子是玻色子，而奇数个基本粒子构成的是费密

子. 两个完全的量子气体和经典气体的分布公式各为

$$n_j=\frac{\omega_j}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_j}-1}\qquad (\text{B.}-\text{E.}\quad 气体)$$

$$n_j=\frac{\omega_j}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_j}+1}\qquad (\text{F.}-\text{D.}\quad 气体)$$

$$n_j=e^{\alpha}\omega_j e^{\beta\varepsilon_j}\qquad (\text{B.}\quad 气体)$$

式中乘数 $\alpha=\frac{\mu}{kT}$ 和 $\beta=-\frac{1}{kT}$. 两种量子气体向经典气体过渡的条件为

$$e^{\alpha}\rightarrow\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)\ll 1$$

对 B. －E. 气体来说，高度简并的场合相当于 $e^{\alpha}\rightarrow 1$，而对 F. －D. 气体来说，高度简并的场合相当于 $e^{\alpha}\gg 1$. 在求算乘数 $\alpha$ 和化学势 $\mu$ 时，我们一般都要依靠子数守恒条件

$$N=\int_0^{\infty}f(\varepsilon)\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

式中的分布密度函数为

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{-\alpha}e^{\varepsilon/kT}-1}=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}\quad (\text{B.}-\text{E.}\ 气体)$$

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{-\alpha}e^{\varepsilon/kT}+1}=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}\quad (\text{F.}-\text{D.}\ 气体)$$

$$f(\varepsilon)=e^{\alpha}e^{-\varepsilon/kT}=e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\qquad (\text{B.}\ 气体)$$

## 习　　题

Ⅸ-1* 请为一个多微粒体系验证下列各个论断：

(1)若 $[H(q)]\psi_k(q)=\varepsilon_k\times\psi_k(q)$，则可得出

$$[H(q_1)+H(q_2)+H(q_3)]\{\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_2)\psi_{k_3}(q_3)\}$$
$$=\{\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}+\varepsilon_{k_3}\}\times\{\psi_{k_1}(q_1)\psi_{k_2}(q_2)\psi_{k_3}(q_3)\}$$

(2)如果多电子体系、多质子体系和多中子体系都是须由反对称波函数描述的体系时，电子、质子和中子的总数为偶数的原子或分了是玻色子而拥有奇数个基本粒子的原子或分子是费密子.

(3)费密-狄喇克气体的波函数既为反对称函数，费密子的每一个量子状态至多只能容纳气体中的一个子，即

$$N\equiv\sum_i n_i=\sum_i n_i^2$$

式中 $n_i$ 为气体中分布在子的量子状态 $i$ 上的子的数目.

[参阅　Mayer and Mayer, Statistical Mechanics(1940)，63—67 页.]

Ⅸ-2　在为两类量子气体推引最可几分布的能级分布数公式时，我们都曾默认，简并度 $\omega_j$ 和能

级分布数 $n_j$ 等是可以适应近似的斯透林公式

$$\ln n! = \ln\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n$$

的较大的整数.实际上,这样的做法不是没有缺陷的.但请阐述,只要平动子的能谱可以认为是近似的连续能谱时,我们总可以把能值相近的能级尽量归并,从而来弥补这个缺陷.

[参阅 ter Haar, Elements of Statistical Mechanics(1955),74 页.]

Ⅸ-3 请验证,根据费密-狄喇克和玻色-爱因斯坦气体的能级分布数公式,我们可以分别给出下面两个量子气体的分布定律:

(1)费密-狄喇克分布定律指出,对能级 $\varepsilon_j$ 上的每一个量子状态来说,分布数为 0 和 1 的可几率当成 $1 : \mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}$ 之比.

(2)玻色-爱因斯坦分布定律指出,对能级 $\varepsilon_j$ 上的每一个量子状态来说,分布数为 0,1,2,3,…的可几率当成 $1 : (\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}) : (\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT})^2 : (\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT})^3 : \cdots$ 之比.

Ⅸ-4 请论证,Ⅴ-2 中得出的压力公式 $P=2E/3V$ 以及 § 15 中鉴定乘数 $\alpha$ 的结果 $\alpha=\mu/kT$,也同样可以适用于完全的量子气体.

Ⅸ-5 两种量子气体的 $q$ 势函数的定义式各为

$$q_{\mathrm{BE}} = -\sum_j \omega_j \ln(1-\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

$$q_{\mathrm{FD}} = \sum_j \omega_j \ln(1+\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

请根据这些定义式为量子气体逐步论证下面三个公式:

(1)$q=q(\alpha,\beta,V)=q(T,V,\mu)$

(2)$\delta q=N\delta\alpha+E\delta\beta-\beta P\delta V$

(3)$q=\dfrac{PV}{kT}$

Ⅸ-6 现设完全气体中的离域子具有内部运动自由度,它的配分函数为 $Q_0=Q_{\mathrm{Tr}}Q_I$,则请论证,在 $q$ 势函数定义式

$$q = \pm\sum_j \omega_j \ln(1\pm\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_j})$$

中,$\varepsilon_j$ 和 $\omega_j$ 应分别理解为 $(\varepsilon_j)_{\mathrm{Tr}}$ 和 $Q_I\cdot(\omega_j)_{\mathrm{Tr}}$.

Ⅸ-7 请推引公式

$$\mathrm{e}^{\alpha}\to\frac{N}{Q_0}=38.5\times\frac{P}{M^{3/2}T^{5/2}(Q_0)_1}$$

式中 $M$ 为分子量,$P$ 为以大气压计的气体压力.

Ⅸ-8 请根据玻色-爱因斯坦气体的能级分布数公式

$$n_j=\frac{\omega_j}{\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_j}-1}$$

论述下面两个有关玻色-爱因斯坦气体的论断:

(1)在高度简并的场合下,$\mathrm{e}^{\alpha}\to 1$,而 $\mu\to 0$.

(2)简并将使气体的 $E$ 和 $PV$ 函数产生称为爱因斯坦凝聚的负偏差,而这种凝聚作用本身也是一种量子效应.

Ⅸ-9 请为 $He^4$ 气引出简并临界温度公式

$$T_c=\frac{h^3}{2\pi mk}\left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3}=\frac{114.7}{M\tilde{V}^{2/3}}$$

现设 $He^4$ 气的克原子体积$\tilde{V}=27.6$ 厘米$^3$，请求算它的简并临界温度值.

Ⅸ-10* 请根据普朗克辐射公式

$$u(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\cdot\frac{\nu^3\mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

引出下列公式：

(1)瑞莱-靳斯公式为

$$u'(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu$$

(2)维恩公式为

$$u''(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-h\nu/kT}\mathrm{d}\nu$$

(3)普朗克公式也可写成

$$u(\lambda)\mathrm{d}\lambda=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\cdot\frac{\mathrm{d}\lambda}{e^{hc/\lambda kT}-1}$$

并可进一步给出

$$4.965114\times\hat{\lambda}T=\frac{hc}{k}$$

式中$\hat{\lambda}$为$u(\lambda)$的最高点所代表的波长.

(4)斯忒藩(Stefan)公式为

$$S=\frac{1}{4}c\int_0^\infty u(\nu)\mathrm{d}\nu=\sigma T^4,$$

式中斯忒藩常数 $\sigma=\dfrac{2\pi^5k^4}{15c^2h^3}$.

最后请根据下列实验值：

$\hat{\lambda}T=0.290$ 厘米·度

$\sigma=5.67\times10^{-5}$ 厄格·秒$^{-1}$·厘米$^{-2}$·度$^{-4}$

$c=2.998\times10^{10}$ 厘米·秒$^{-1}$

求算普朗克常数 $h$ 和玻耳兹曼常数 $k$.

[参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，259—261 页.]

Ⅸ-11　请根据自发和受激发射的可几率比值公式

$$r=\frac{A_{ji}}{B_{ji}u(\nu)}=e^{h\nu/kT}-1$$

验证下列可在室温下得出的结果：

(1)在 $\lambda\sim5000$ Å 的可见区间内，比值 $r\simeq e^{80}$.

(2)在 $\lambda\simeq10$ 厘米的微波区间内，比值 $r\simeq4\times10^{-4}$.

并请阐述这些结果的含义.

Ⅸ-12　请根据泡利不相容原理和最低能量原理为金属中的自由电子气引出公式

$$\mu_0=\frac{h^2}{8m_e}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}$$

然后请为金属中的电子气验证下列公式：

(1) $\mu_0=26.0\times\widetilde{V}^{-2/3}$ 电子伏特

(2) $\widetilde{E}_0=\frac{3}{5}N_0\mu_0=359.7\times\widetilde{V}^{-2/3}$ 千卡·克分子$^{-1}$

(3) $\widetilde{G}_0=N_0\mu_0=599.5\times\widetilde{V}^{-2/3}$ 千卡·克分子$^{-1}$

(4) $T_F=\frac{\mu_0}{k}=301,810\times\widetilde{V}^{-2/3}$ (°K)

(5) $P_0=\frac{2}{3}\frac{\widetilde{E}_0}{\widetilde{V}}=9.9\times10^6\times\widetilde{V}^{-5/3}$ 大气压

并请根据 $\widetilde{V}\simeq10$ 厘米$^3$ 的假设来求算 $\mu_0$，$\widetilde{E}_0$，$\widetilde{G}_0$，$T_F$ 和 $P_0$ 等的数量级.

[参阅 Mayer and Mayer, Statistical Mechanics(1940), 376—378 页.]

Ⅸ-13 什么是金属中电子气的零点平动能和零点压力？为什么说，这样的零点平动能和零点压力是典型的量子效应？作为一个离域子体系，金属中的电子气既拥有这样大的平动能和压力，为什么这样的平动能和压力却都没有表现出来？

Ⅸ-14 为什么在平动能谱量子化并不突出的场合下，离域子体系仍然可以表现出爱因斯坦凝聚或零点平动能这样的典型量子效应？离域子体系的量子本色主要表现在哪里？而它又渊源于微粒的什么本性？

Ⅸ-15* 请在 $T\ll\frac{\mu_0}{k}$ 的条件下求算积分

$$N=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

$$E=4\pi V\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

并引出公式

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{80}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right]$$

$$E=E_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right]$$

[参阅 Mayer and Mayer, Statistical Mechanics (1940), 378—385 页; Blankenbecler, Am. J. Phys., **25**, 279(1957).]

Ⅸ-16* 请根据费密分布密度函数

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

验证下列结果：

(1) $f'(\varepsilon)=\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}=-\frac{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{kT[e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1]^2}$

(2) $f''(\varepsilon)=\frac{d^2f(\varepsilon)}{d\varepsilon^2}=\frac{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}[e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1]}{(kT)^2[e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1]^3}$

(3)当$(\varepsilon-\mu)\gg kT$时，

$$f(\varepsilon)=e^{\mu/kT}e^{-\varepsilon/kT}\text{（麦克斯韦尾巴）}$$

(4)当$\varepsilon=\mu$时，

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{2}$$

$$f'(\varepsilon)=-\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{kT}$$

$$f''(\varepsilon)=0$$

[参阅　Mayer and Mayer, Statistical Mechanics(1940), 380—381 页.]

Ⅸ-17　关于自由电子气对金属比热的贡献问题，请按下面的头绪进行论证和分析. 现在考虑金属的温度从 0°K 升至 $T$°K，我们可以根据有关的分布公式在图 26-4 中论证，自由电子气的分布密度函数 $f(\varepsilon)=n(\varepsilon)/\omega(\varepsilon)$ 显著偏离原来的单位值的能量间隔为 $\varepsilon\simeq\varepsilon_F-kT\rightarrow\varepsilon_F+kT$，而能量有所擢升的电子数约为 $N\cdot\left(\frac{T}{T_F}\right)$，它们能量的增量平均约为 $kT$. 这样，我们可以得出，金属中自由电子气的热能公式为

$$E\simeq NkT\cdot\left(\frac{T}{T_F}\right)$$

而它的比热公式为

$$C\simeq Nk\cdot\left(\frac{T}{T_F}\right)$$

Ⅸ-18　请阐明自由电子气对金属的比热贡献很小的原委.

Ⅸ-19　设金属中电子气的费密能级为 $\mu_m$，而与金属中电子气达成平衡的体外电子气若为化学势是 $\mu_g$ 的经典气体时，则请论证

$$\mu_m=\mu_g=-kT\ln\left[\frac{Q_1}{N}\cdot\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{RT}{P}\right]+\varepsilon_0$$

式中 $\varepsilon_0$ 代表体外静止电子的能级，并请进一步论证，体外电子气中每秒钟打到单位面积上的电子数为

$$N=\frac{P}{\sqrt{2\pi m_e kT}}=\frac{4\pi m_e k^2}{h^3}T^2e^{-(\varepsilon_0-\mu_m)/kT}$$

而所得方程正是里查孙-杜许曼方程.

Ⅸ-20　图 26-9(乙)中示出 $p$-型半导体的电子结构模型. 请在 $\varepsilon_i-\varepsilon_v\gg 4kT$ 的条件下求算满带中的空穴数、受电子能级上的电子数和费密能级 $\varepsilon_F$.

# 第十章　系 综 原 理

前面九章涉及的都是独立子体系以及有关的统计力学原理和方法. 应该说,统计理论的作用要在物理化学中进一步有所发挥,就很难离开处理相倚子体系的统计力学原理和方法了. 为此,本章将集中介绍系综原理和方法. 奠立系综原理和方法(1902)的就是发现相律的物理化学家吉布斯(Gibbs).

在统计力学中,系综是一个很有威力的概念工具. 它不但可为处理相倚子体系开辟途径,而且也可对处理独立子体系的原理和方法有所整顿和加强. 下面我们要着重交待正则系综和巨正则系综以及它们所代表的热力学体系的一系列公式. 而真要弄清楚系综的原理和方法以及热力学体系的特征,掌握有关涨落的原理和公式也是十分重要的.

## §27　正 则 系 综

在处理独立子体系时,我们可以从子的能级和简并度得出子的配分函数,然后再从子的配分函数累乘出热力学体系的微观状态数和配分函数,最后通过绝热公式和等温公式给出体系的熵函数和自由能函数,等等. 而对相倚子体系来说,子的能级和简并度,子的配分函数以及分布在子的某一能级上的子数等,都已变得没有意义了. 那么,我们应该怎样处理一个相依子体系呢? 为此,我们在这里将先交待正则系综及其原理.

### 27-1　正则系综和正则配分函数

为了简单和明了,我们不妨先考虑一个单组分的热力学体系. 这个体系的体积和子数设各为 $V$ 和 $N$,它的能级设为

$$E_1, E_2, \cdots, E_j, \cdots$$

而这些能级的简并度设为

$$\Omega_1, \Omega_2, \cdots, \Omega_j, \cdots$$

那么,在一个温度为 $T$°K的热溶中,这个体系会有怎样的表现呢? 把问题说得明确一点,我们应该根据怎样的统计方法去掌握这个体系在温度 $T$°K下的热力学函数呢?

我们不难设想,在温度为 $T$°K的热浴中,上述体系的能量可以起伏,而它的微观状态更是瞬息万变. 实际上,这个体系在时间的进程中会以一定的可几率出现在

它的各个微观状态和各个能级上. 这样,这个体系表现出来的热力学性质相当于这些性质在体系辗转历经各个微观状态和各个能级时所表现出来的时间平均. 因此,推算这个体系的热力学函数,相当于推算这些函数的时间平均. 现在要来谈谈,我们将怎样推算这种时间平均.

实际上,我们并不直接推算热力学函数的时间平均,而首先设想一个适当的系综,然后按照这个系综推算系综平均,并用系综平均替代时间平均. 下面我们将先交待,什么是一个系综.

对应于一个热力学体系的某一个热力学状态,这个体系可以拥有不计其数的微观状态,而系综首先是大量能代表这些微观状态的标本体系的集合. 例如,上面那个热力学体系可以拥有 $\Omega_1$ 个能量为 $E_1$ 的微观状态,$\Omega_2$ 个能量为 $E_2$ 的微观状态,……,等等,而我们可以设法使大量能代表这些微观状态的标本体系构成一个能代表上面那个热力学体系的系综. 那么,怎样构成的系综才能取得这种代表性呢?

现在设想系综中有 $\mathcal{N}$ 个标本体系,它们代表参数为 $T$,$V$ 和 $N$ 的热力学体系. 这里的 $\mathcal{N}$ 肯定是一个大数,而且是一个需要它多大就可以设想成多大的大数. 各个标本体系可以分布在体系的各个能级上,现设 $\mathcal{N}$ 个标本体系中分布在能级

$$E_1, E_2, \cdots, E_j, \cdots$$

上的标本体系数或系综的能级分布数各为

$$n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$$

则我们可以得出第一个守恒条件如下:

$$\sum_j n_j = \mathcal{N}$$

而系综的总能量设为 $\mathcal{N}\overline{E}$,则可得出第二个守恒条件如下:

$$\sum_j n_j E_j = \mathcal{N}\overline{E}$$

式中 $\overline{E}$ 为体系的能量函数在系综中的平均,与组成离域子体系的各个离域子不同,组成系综的各个标本体系却是相互之间静止的定域体系. 这样,在上述能级分布数所决定的分布中,这个系综所拥有的微观状态数当为

$$t = \mathcal{N}! \prod_j \frac{\Omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

系综既是由大数 $\mathcal{N}$ 个标本体系组成的,我们就不难想象,最有代表性的分布应该是在标本体系数和总能量守恒的条件下给出微观状态数 $t$ 最大的最可几分布,而最有代表性的系综应该是按照这样的最可几分布所构成的系综. 而在这里,这样构成的系综称为正则系综. 现设在正则系综中,代表体系某一微观状态 $i$ 的标本体系数为 $n_i$,则不难论证,一个参数为 $T$,$V$ 和 $N$ 的热力学体系将在时间的进程中以可几率

$$\mathrm{P}_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$$

出现在它的微观状态 $i$ 中. 这样,我们终于把等温、等容和闭合的热力学体系的时间平均与相应的正则系综平均联系在一起了.

现在我们要为正则系综得出它的能级分布数公式. 为此,我们首先要命名下列函数:

$$f = \ln t = \ln\left[\mathcal{N}! \prod_j \frac{\Omega_j^{n_j}}{n_j!}\right]$$

$$g = \sum_j n_j - \mathcal{N}$$

$$h = \sum_j n_j E_j - \mathcal{N}\overline{E}$$

然后,根据拉格朗日不定乘数法得出下列方程:

$$\frac{\partial f}{\partial n_j} + \alpha \frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta \frac{\partial h}{\partial n_j} = 0, j = 1,2,3,\cdots$$

$$g = \sum_j n_j - \mathcal{N} = 0$$

$$h = \sum_j n_j E_j - \mathcal{N}\overline{E} = 0$$

最后,我们可以得出,作为最可几分布,正则系综的能级分布数为

$$n_j = \mathrm{e}^{\alpha}\Omega_j \mathrm{e}^{\beta E_j}$$

为了得出这个公式,我们在这里已经应用了近似的斯透林公式

$$\ln \mathcal{N}! = \lg\left(\frac{\mathcal{N}}{\mathrm{e}}\right)^{\mathcal{N}}$$

和

$$\ln n_j! = \ln\left(\frac{n_j}{\mathrm{e}}\right)^{n_j}$$

但在这里,我们必须想到,$\mathcal{N}$ 不但是一个大数,而且是一个需要它多大就可以设想成多大的大数,从而能级分布数 $n_j$ 应该是一套也可以相应地按需要增大的数目. 这样,近似的斯透林公式的应用就无可非议了. 下面我们还将谈到,这里的情况已经与在第二章的 § 4 中应用同样的斯透林公式时有所不同. 根据系综中标本体系总数的守恒条件,我们可以得出

$$\sum_j n_j = \sum_j \mathrm{e}^{\alpha}\Omega_j \mathrm{e}^{\beta E_j} = \mathcal{N}$$

并进一步得出

$$\mathrm{e}^{\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{\beta E_j}}$$

$$n_j = \frac{\mathcal{N}}{\sum_j \Omega_j e^{\beta E_j}} = \Omega_j e^{\beta E_j}$$

以后我们将回来论证，在这里最可几分布给出的乘数 $\beta$ 亦与正则系综的温度 $T$ 之间存在着下列熟悉的关系：

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

最后，我们可以为正则系综定义正则配分函数如下：

$$\varphi(T,V,N) = \sum_j \Omega_j e^{\beta E_j} = \sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT}$$

这样，正则系综的能级分布数为

$$n_j = \frac{\mathcal{N}}{\varphi}\Omega_j e^{\beta E_j} = \frac{\mathcal{N}}{\varphi}\Omega_j e^{-E_j/kT}$$

状态分布数为

$$n_i = \frac{\mathcal{N}}{\varphi} e^{\beta (E)_i} = \frac{\mathcal{N}}{\varphi} e^{-(E)_i/kT}$$

式中 $(E)_i$ 代表体系在微观状态 $i$ 中时的能量，而正则系综的微观状态数的对数为

$$\begin{aligned}
\ln t &= \ln\left[\mathcal{N}! \prod_j \frac{\Omega_j^{n_j}}{n_j!}\right] \\
&= \ln\left[\left(\frac{\mathcal{N}}{e}\right)^{\mathcal{N}} \prod_j \left(\frac{\Omega_j e}{n_j}\right)^{n_j}\right] \\
&= \ln\left[\left(\frac{\mathcal{N}}{e}\right)^{\mathcal{N}} \prod_j \left(\frac{\varphi e}{\mathcal{N}} e^{-\beta E_j}\right)^{n_j}\right] \\
&= \ln\{[\varphi(T,V,N)]^{\mathcal{N}} e^{-\beta \mathcal{N}\overline{E}}\} \\
&= \mathcal{N}\left[\ln\varphi(T,V,N) + \frac{\overline{E}}{kT}\right]
\end{aligned}$$

现在我们可以考虑一个体积和子数各为 $V$ 和 $N_A$，$N_B$ 的二组分体系，它的能级设为

$$E_1, E_2, \cdots, E_j, \cdots$$

而这些能级的简并度设为

$$\Omega_1, \Omega_2, \cdots, \Omega_j, \cdots$$

在温度 $T$°K，这个热力学体系的正则系综当给出，正则配分函数为

$$\varphi(T,V,N_A,N_B) = \sum_j \Omega_j e^{\beta E_j} = \sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT}$$

能级分布数为

$$n_j = \frac{\mathcal{N}}{\varphi}\Omega_j e^{\beta E_j} = \frac{\mathcal{N}}{\varphi}\Omega_j e^{-E_j/kT}$$

状态分布数为

$$n_i=\frac{\mathcal{N}}{\varphi}e^{\beta(E)_i}=\frac{\mathcal{N}}{\varphi}e^{-(E)_i/kT}$$

而系综的微观状态数的对数为

$$\ln t=\ln\{[\varphi(T,V,N_A,N_B)]^{\mathcal{N}}e^{-\beta\mathcal{N}\overline{E}}\}$$

$$=\mathcal{N}\left[\ln\varphi(T,V,N_A,N_B)+\frac{\overline{E}}{kT}\right]$$

最后，我们还需要着重指出，我们观测的对象是热力学体系，正则系综却不是观测的对象，而只是为了推算相倚子体系的热力学性质所设想的一套统计标本而已.

### 27-2 正则配分函数和热力学函数

正则系综的总能量为 $\mathcal{N}\overline{E}$，体系能量的系综平均为

$$\overline{E}=\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_j n_jE_j=\frac{1}{\varphi}\sum_j\Omega_jE_je^{-\frac{E_j}{kT}}=kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial T}\right)_{V,N}$$

根据前面的结果，在正则系综中体系熵函数的系综平均为

$$\overline{S}=\frac{1}{\mathcal{N}}\{k\ln t\}=k\left[\frac{\partial(T\ln\varphi)}{\partial T}\right]_{V,N}$$

在这里，我们可以重新验证一下乘数 $\beta=-\frac{1}{kT}$ 的论断. 根据热力学第二定律，体系的绝对温度可按下式给出：

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$$

而正则系综给出

$$\overline{E}=\frac{1}{\varphi}\sum_j\Omega_jE_je^{\beta E_j}=\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial\beta}\right)_{V,N}$$

$$\overline{S}=\frac{1}{\mathcal{N}}[k\ln t]=k(\ln\varphi-\beta\overline{E})$$

从而进一步给出

$$\left[\frac{\partial(\mathcal{N}\overline{S})}{\partial(\mathcal{N}\overline{E})}\right]_{V,N}=\left(\frac{\partial\overline{S}}{\partial\overline{E}}\right)_{V,N}=k\left[\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial\beta}\right)\right]_{V,N}\left(\frac{\partial\beta}{\partial\overline{E}}\right)$$

$$-\overline{E}\left(\frac{\partial\beta}{\partial\overline{E}}\right)-\beta\Big]=-k\beta=\frac{1}{T}$$

式中 $T$ 为正则系综的绝对温度. 正则系综既是一个温度确定而能量可变的标本体系所组成的最可几系综，不难设想，在这样的系综中，各个标本体系显得是相互之间已经达成了热平衡的体系，而它们的温度也确是通过同一个 $\beta$ 乘数给出的 $T=-\frac{1}{k\beta}$.

按照正则系综原理，体系自由能的系综平均为

$$\overline{F}=\frac{1}{\mathcal{N}}[\mathcal{N}\overline{E}-T(k\ln t)]=\frac{1}{\mathcal{N}}[-\mathcal{N}kT\ln\varphi]=-kT\ln\varphi$$

在这些基本热力学函数的基础上，我们可以利用热力学公式得出体系的其他热力学函数的公式. 例如在系综中体系压力的系综平均为

$$\overline{P}=-\overline{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)}_{T,N}=kT\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial V}\right)_{T,N}$$

又如化学势的系综平均为

$$\overline{\mu}=\overline{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)}_{T,V}=-kT\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial N}\right)_{T,V}$$

以后，我们将在 § 29 中看到，在实际观测中，热力学体系在参数 $T,V$ 和 $N$ 确定的条件下所给出的热力学函数，实质上就是这些函数的正则系综平均. 正则系综是代表参数 $T,V,N$ 确定的热力学体系的统计标本. 因此，对这样的热力学体系来说，我们无需对热力学函数 $E,S,F,\cdots$ 和这些函数在相应的正则系综中的平均 $\overline{E},\overline{S},\overline{F},\cdots$ 加以区别.

最后，我们应该指出，正则系综代表的热力学体系是一个等温、等容和闭合的热力学体系，而对这样的体系来说，联系微观和宏观的主要媒介是正则配分函数 $\varphi(T,V,N)$，而沟通微观和宏观的最典型的公式则为等温公式

$$F(T,V,N)=-kT\ln\varphi(T,V,N)$$

在正则系综的基础上，我们既可以处理独立子体系，也可以处理相倚子体系. 仔细推敲前面的正则系综，这一点当可不言而喻. 在本章以前，我们所用的统计方法，都是针对参数 $E,V,N$ 确定的孤立的独立子体系制订的. 如果我们也把这样的统计方法提高到系综方法来考虑的话，能代表这样的热力学体系的系综称为微正则系综，而构成微正则系综的标本体系应该代表这个热力学体系的 $\Omega(E,V,N)$ 个微观状态. 在微正则系综方法中，沟通微观和宏观的最基本的公式为

$$S(E,V,N)=k\ln\Omega(E,V,N)$$

### 27-3　正则系综方法的检验和应用

处理相倚子体系的正则系综方法尚有待检验和应用. 我们将在第十一章中应用正则系综方法来处理真正的相依子体系，而在这里，为了熟悉这个方法，我们将先在若干结果已知的独立子体系中应用它.

当气体中各个分子之间的相互作用很小，并可略而不计时，这个气体就还原为完全气体. 因此，完全气体可以认为是相倚子体系的一个极限场合. 根据正则系综原理，气体的配分函数可以按照正则配分函数的定义式

$$\varphi=\sum_j\Omega_j\mathrm{e}^{-E_j/kT}$$

给出如下：

$$\varphi=\frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{N}\Big[\sum_{p_i,q_i,r_i}\mathrm{e}^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{p_i^2}{a^2}+\frac{q_i^2}{b^2}+\frac{r_i^2}{c^2}\right)}\Big]=\frac{(Q_{\mathrm{Tr}})^N}{N!}$$

也可以在气体的 $\Gamma$ 空间中给出如下：

$$\begin{aligned}\varphi&=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{Tr}}/kT}\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}p_{zN}\\&=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(p_{x_i}^2+p_{y_i}^2+p_{z_i}^2)/kT}\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}p_{zN}\\&=\frac{1}{N!}\Big[\frac{1}{h^3}\iiiint\!\!\iint\mathrm{e}^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\Big]^N\\&=\frac{(Q_{\mathrm{Tr}})^N}{N!}\end{aligned}$$

这个结果仅适用于单原子气体，但在多原子气体的场合下，我们也可不难按照这个原理给出，气体的正则配分函数为

$$\varphi=\frac{(Q_{\mathrm{Tr}}Q_{\mathrm{I}})^N}{N!}=\frac{Q^N}{N!}$$

实际上，这样的结果早已在第五章的 § 13 中取得，并在应用中受到充分的检验. 但我们在这里重新得出这个结果却也不是毫无意义的重复. 我们应该还记得，在 § 13 中得出气体的微观状态数 $\Omega$ 时，我们一方面需要依靠撷取最大项原理，另一方面还需要应用近似的斯透林公式

$$\ln N!\ =\ln\left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right)^N$$

和

$$\ln n_i!\ =\ln\left(\frac{n_i}{\mathrm{e}}\right)^{n_j}$$

而最后根据定义式

$$\Phi=\Omega\mathrm{e}^{-E/kT}\rightarrow\hat{t}_M\mathrm{e}^{-E/kT}$$

才给出了气体的配分函数

$$\Phi=\frac{Q^N}{N!}$$

虽然这个结果与上面的正则系综所给出的正则配分函数完全一致，但这是由于两种近似引起的误差互相抵消所致. 我们必须注意，独立子体系的子数 $N$ 不同于正则系综中的标本体系数 $\mathcal{N}$，它不是一个可以随心所欲，要它多大就能设想成多大的大数，从而能级分布数 $n_j$ 也就不像正则系综的能级分布数那样，未必都是能适应近似斯透林公式的较大的整数了. 在第十一章的 § 30 中，我们将利用正则系综方法进一步推引不完全气体的配分函数和热力学函数.

另一个简单场合是晶体.我们可以把一个由 $N$ 个原子结合而成的晶体看成一个 $N$ 原子"分子",而根据第四章的 §10 中的分析,这样的分子应该拥有 $(3N-6)$ 个独立的简正振动方式.原子数 $N$ 既为大数,我们要是认为这样的 $N$ 原子"分子"拥有 $3N$ 个简正振动方式,当亦无不可.这样,我们可以按照正则配分函数的定义式

$$\varphi=\sum\Omega_j\mathrm{e}^{-E_j/kT}$$

给出,$N$ 原子晶体的配分函数应为

$$\varphi=\prod_{i=1}^{3N}\Big[\sum_{v=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-h\nu_i\left(v+\frac{1}{2}\right)/kT}\Big]=\prod_{i=1}^{3N}\left[\frac{\mathrm{e}^{-h\nu_i/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/kT}}\right]$$

式中 $\nu_i$ 为晶体的第 $i$ 个简正振动方式的基本频率.这个晶体的能量函数当为

$$E=kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial T}\right)_{V,N}=\prod_{i=1}^{3N}\left[\frac{1}{2}h\nu_i+\frac{h\nu_i}{\mathrm{e}^{h\nu_i/kT}-1}\right]$$

我们在第十三章 §35 中将进一步探讨晶体的振动和比热问题.

同理,我们也可以根据正则系综原理给出二组分体系的正则配分函数.现在我们可以考虑一个由 $N_A$ 个 A 分子和 $N_B$ 个 B 分子组成的二元气体,它的正则配分函数当为

$$\begin{aligned}\varphi(T,V,N_A,N_B)&=\sum_j\Omega_j(V,N_A,N_B)\mathrm{e}^{-E_j(V,N_A,N_B)/kT}\\&=\frac{1}{N_A!N_B!}\Big\{\prod_{i=n}^{N_A}\Big[\sum_{p_i,q_i,r_i}\mathrm{e}^{-\frac{h^2}{8m_AkT}\left(\frac{p_i^2}{a^2}+\frac{q_i^2}{b^2}+\frac{r_i^2}{c^2}\right)}\Big]\\&\quad\times\prod_{i=1}^{N_B}\Big[\sum_{p_i,q_i,r_i}\mathrm{e}^{-\frac{h^2}{8m_BkT}\left(\frac{p_i^2}{a^2}+\frac{q_i^2}{b^2}+\frac{r_i^2}{c^2}\right)}\Big]\Big\}\\&=\frac{1}{N_A!N_B!}(Q_{\mathrm{Tr}})_A^{N_A}(Q_{\mathrm{Tr}})_B^{N_B}\end{aligned}$$

式中 $\frac{1}{N_A!\ N_B!}$ 是修正 $N_A$ 个 A 分子和 $N_B$ 个 B 分子的不可分辨性的因子.

## §28　巨正则系综

在本章的 §27 中,我们交待了正则系综的原理.正则系综是为处理参数 $T,V$ 和 $N$ 确定的热力学体系所设计的一种系综.这样的热力学体系的热力学函数可以按照它们的正则系综平均来计算.如果我们对正则系综的原理和手法已经有所习惯和熟悉的话,下面行将交待的巨正则系综只是系综方法的一个合理的引伸而已.

在本章以前,我们所用的统计方法都是针对孤立的或 $E,V,N$ 确定的独立子体系制订的微正则系综方法.在本章的 §27 中,我们考虑了一个与温度 $T$K 达成

热平衡和 $V,N$ 确定的热力学体系.这样的体系在能量上已与热浴沟通,从而体系可以在时间的进程中按一定的可几率占据它的各个能级.前面已经指出,从微正则系综到正则系综,统计方法的威力是有所提高的.现在我们要介绍巨正则系综,这种系综是针对参数 $T,V$ 和 $\mu$ 确定的热力学体系设计的.当体系与周围在沟通能量的条件下达成平衡时,它们的温度一定会趋于一致,而体系的能量就可以有所起伏.而当体系与周围在沟通子的条件下达成平衡时,它们的化学势 $\mu$ 一定会趋于一致,而体系的子数就不会严格地守恒了.因此,参数 $T,V$ 和 $\mu$ 确定的热力学体系会在时间的进程中按一定的可几率占据不同的能级和占有不同的子数.下面我们也将看到,在不少场合下,巨正则系综提供的统计方法又比正则系综所提供的提高了一步.

图 28-1 示意出微正则系综、正则系综和巨正则系综的特点.

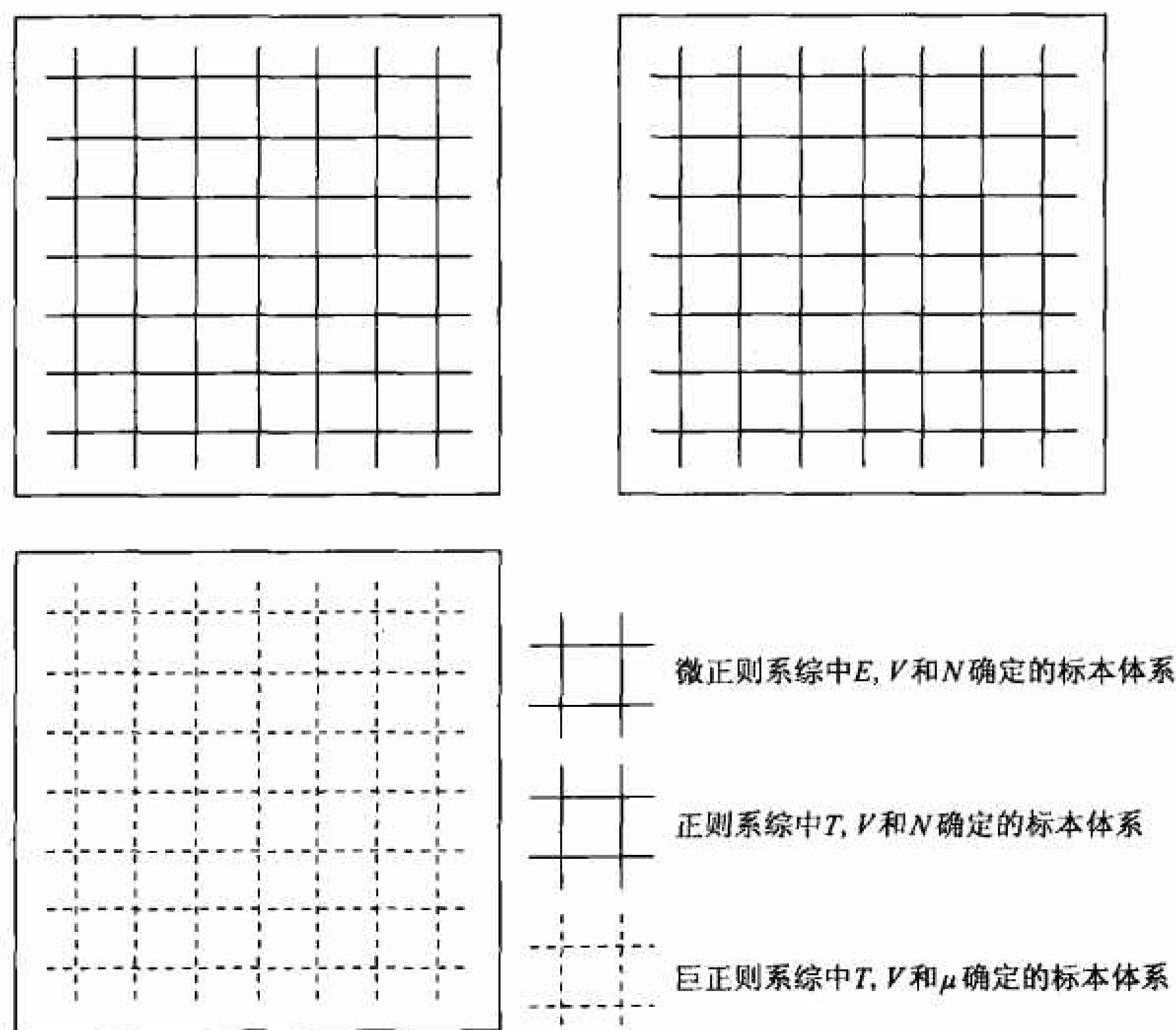



图 28-1　微正则系综、正则系综和巨正则系综示意图

## 28-1　巨正则系综和巨配分函数

为了便于引导和启发,我们不妨先考虑一大批单组分的标本体系,它们的温度 $T$ 和体积 $V$ 都是相同的,而子数 $N_A$ 却是可以不同的.子数为 $N_A$ 的体系的能级设为

$$E_1(N_A),E_2(N_A),\cdots,E_j(N_A),\cdots$$

它们的简并度设为

$$\Omega_1(N_A),\Omega_2(N_A),\cdots,\Omega_j(N_A),\cdots$$

现设这一批标本体系的总数为 $\mathcal{N}$，总能量为 $\mathcal{N}\overline{E}$，而总子数为 $\mathcal{N}\overline{N}_A$. 在这一批标本体系构成的系综中，分布在能级 $E_j(N_A)$ 上的标本体系数设为 $n_j(N_A)$，系综的总微观状态数则为

$$t=\mathcal{N}!\prod_j\prod_{N_A}\frac{[\Omega_j(N_A)]^{n_j(N_A)}}{n_j(N_A)!}$$
$$\{\mathcal{N},\mathcal{N}\overline{E},\mathcal{N}\overline{N}_A\}$$

我们正要掌握的巨正则系综既是一个最有代表性的系综，而这样的系综应该是上面的一大批标本体系按照最可几分布构成的系综. 现设在这样的巨正则系综中，代表体系在子数为 $N_A$ 时的某一微观状态 $i$ 的标本体系数为 $n_i(N_A)$，则不难论证，一个参数为 $T,V$ 和 $\mu_A$ 的热力学体系将在时间的进程中以可几率

$$\mathrm{P}_i(N_A)=\frac{n_i(N_A)}{\mathcal{N}}$$

出现在它的微观状态 $i(N_A)$中. 这样，我们终于把参数 $T,V$ 和 $\mu_A$ 的热力学体系的时间平均与相应的巨正则系综平均联系在一起了.

现在我们要为巨正则系综得出它的能级分布数公式. 为此，我们首先要命名下列函数：

$$f=\ln t=\ln\left\{\mathcal{N}!\prod_j\prod_{N_A}\frac{[\Omega_j(N_A)]^{n_j(N_A)}}{n_j(N_A)!}\right\}$$

$$g=\sum_j\sum_{N_A}n_j(N_A)-\mathcal{N}$$

$$h=\sum_j\sum_{N_A}n_j(N_A)E_j(N_A)-\mathcal{N}\overline{E}$$

$$k=\sum_j\sum_{N_A}n_j(N_A)N_A-\mathcal{N}\overline{N}_A$$

然后，根据拉格朗日不定乘数法得出下列方程：

$$\frac{\partial f}{\partial n_j(N_A)}+\alpha\frac{\partial g}{\partial n_j(N_A)}+\beta\frac{\partial h}{\partial n_j(N_A)}+\alpha_A\frac{\partial k}{\partial n_j(N_A)}=0$$

$$g=\sum_j\sum_{N_A}n_j(N_A)-\mathcal{N}=0$$

$$h=\sum_j\sum_{N_A}n_j(N_A)E_j(N_A)-\mathcal{N}\overline{E}=0$$

$$k=\sum_j\sum_{N_A}n_j(N_A)N_A-\mathcal{N}\overline{N}_A=0$$

最后，我们可以得出，作为最可几分布，巨正则系综的能级分布数为

$$n_j(N_A)=\mathrm{e}^{\alpha}\Omega_j(N_A)\mathrm{e}^{\beta E_j(N_A)}\mathrm{e}^{\alpha_A N_A}$$

根据系综中标本体系总数的守恒条件，我们可以得出

$$\sum_j \sum_{N_A} n_j(N_A) = \sum_j \sum_{N_A} e^{\alpha}\Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}e^{\alpha_A N_A} = \mathcal{N}$$

并进一步得出

$$e^{\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_j \sum_{N_A} \Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}e^{\alpha_A N_A}}$$

$$n_j(N_A) = \frac{\mathcal{N}}{\sum_j \sum_{N_A} \Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}e^{\alpha_A N_A}}\Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}e^{\alpha_A N_A}$$

以后我们将回来鉴定 $\beta$ 和 $\mu_A$ 乘数，并将结果预告如下：

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

$$\alpha_A = \frac{\mu_A}{kT}$$

最后，我们可以为巨正则系综定义巨配分函数如下：

$$\begin{aligned}
\Xi(T,V,\mu_A) &= \sum_j \sum_{N_A} \Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}e^{\alpha_A N_A} \\
&= \sum_{N_A}\Big[\sum_j \Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}\Big]e^{\alpha_A N_A} \\
&= \sum_{N_A}\varphi(T,V,N_A)e^{\frac{N_A\mu_A}{kT}}
\end{aligned}$$

这样，巨正则系综的能级分布数为

$$\begin{aligned}
n_j(N_A) &= \frac{\mathcal{N}}{\Xi}\Omega_j(N_A)e^{\beta E_j(N_A)}e^{\alpha_A N_A} \\
&= \frac{\mathcal{N}}{\Xi}\Omega_j(N_A)e^{-E_j(N_A)/kT}e^{N_A\mu_A/kT}
\end{aligned}$$

巨正则系综的微观状态数的对数为

$$\begin{aligned}
\ln t &= \ln\left\{\mathcal{N}!\prod_j \prod_{N_A}\frac{[\Omega_j(N_A)]^{n_j(N_A)}}{n_j(N_A)!}\right\} \\
&= \ln\left\{\left(\frac{\mathcal{N}}{e}\right)^{\mathcal{N}}\prod_j \prod_{N_A}\left[\frac{\Omega_j(N_A)e}{n_j(N_A)}\right]^{n_j(N_A)}\right\} \\
&= \ln\left\{\left(\frac{\mathcal{N}}{e}\right)^{\mathcal{N}}\prod_j \prod_{N_A}\left[\frac{\Xi_e}{\mathcal{N}}e^{-\beta E_j(N_A)}e^{-\alpha_A N_A}\right]^{n_j(N_A)}\right\} \\
&= \ln\left\{\left(\frac{\mathcal{N}}{e}\right)^{\mathcal{N}}\left(\frac{\Xi_e}{\mathcal{N}}\right)^{\mathcal{N}}e^{-\beta\mathcal{N}\overline{E}}e^{-\alpha_A\mathcal{N}\overline{N}_A}\right\} \\
&= \mathcal{N}[\ln\Xi - \beta\overline{E} - \alpha_A\overline{N}_A] \\
&= \mathcal{N}\left[\ln\Xi(T,V,\mu_A) + \frac{\overline{E}}{kT} - \frac{\mu_A}{kT}\overline{N}_A\right]
\end{aligned}$$

现在我们可以考虑一个二组分体系的巨正则系综，它所代表的热力学体系是 $T, V, \mu_A$ 和 $\mu_B$ 确定的体系. 这个体系的能级设为

$$E_1(N_A, N_B), E_2(N_A, N_B), \cdots, E_j(N_A, N_B), \cdots$$

它们的简并度设为

$$\Omega_1(N_A, N_B), \Omega_2(N_A, N_B), \cdots, \Omega_j(N_A, N_B), \cdots$$

这个热力学体系的巨配分函数为

$$\Xi(T, V, \mu_A, \mu_B) = \sum_j \sum_{N_A, N_B} \Omega_j(N_A, N_B) e^{\beta E_j(N_A, N_B)} e^{\alpha_A N_A + \alpha_B N_B}$$

$$= \sum_{N_A, N_B} \varphi(T, V, N_A, N_B) e^{(N_A\mu_A + N_B\mu_B)/kT}$$

能级分布数为

$$n_j(N_A, N_B) = \frac{\mathcal{N}}{\Xi} \Omega_j(N_A, N_B) e^{\beta E_j(N_A, N_B)} e^{\alpha_A N_A + \alpha_B N_B}$$

$$= \frac{\mathcal{N}}{\Xi} \Omega_j(N_A, N_B) e^{-E_j(N_A, N_B)/kT} e^{(N_A\mu_A + N_B\mu_B)/kT}$$

而巨正则系综的微观状态数为

$$\ln t = \mathcal{N}[\ln\Xi - \beta\overline{E} - a_A \overline{N}_A - a_B \overline{N}_B]$$

$$= \mathcal{N}\left[\ln\Xi(T, V, \mu_A, \mu_B) + \frac{\overline{E}}{kT} - \frac{\mu_A}{kT}\overline{N}_A - \frac{\mu_B}{kT}\overline{N}_B\right]$$

下面我们将从巨配分函数联系体系的热力学函数.

## 28-2　巨配分函数和热力学函数

对巨正则系综中的 $\mathcal{N}$ 个二组分体系来说，熵函数的系综平均为

$$\overline{S} = \frac{1}{\mathcal{N}} k \ln t$$

能函数的系综平均为

$$\overline{E} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_j \sum_{N_A, N_B} n_j(N_A, N_B) E_j(N_A, N_B)$$

组分 A 和 B 的子数的系综平均为

$$\overline{N}_A = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_j \sum_{N_A, N_B} n_j(N_A, N_B) N_A$$

$$\overline{N}_B = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_j \sum_{N_A, N_B} n_j(N_A, N_B) N_B$$

根据前面巨正则系综的能级分布数公式，我们可以得出，熵函数的系综平均为

$$\overline{S} = k[\ln\Xi - \beta\overline{E} - \alpha_A \overline{N}_A - \alpha_B \overline{N}_B]$$

能函数的系综平均为

$$\overline{E} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{V,\alpha_A,\alpha_B}$$

而组分 A 和 B 的系综平均各为

$$\overline{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_A}\right)_{\beta,V,\alpha_B}$$

$$\overline{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B}\right)_{\beta,V,\alpha_A}$$

现在我们可以先对巨配分函数中的乘数 $\beta$ 和 $\alpha_A$，$\alpha_B$ 有所鉴定，根据热力学中温度的定义式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

我们可以为巨正则系综给出

$$\left[\frac{\partial(\mathcal{N}\overline{S})}{\partial(\mathcal{N}\overline{E})}\right] = \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial \overline{E}}\right) = k\left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial \overline{E}}\right) - \overline{E}\left(\frac{\partial \beta}{\partial \overline{E}}\right) - \beta\right]$$

$$= - k\beta = \frac{1}{T}$$

式中 $T$ 为巨正则系综所代表的热力学体系的温度，而根据热力学中化学势的定义式

$$\mu = - T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$$

我们还可以为巨正则系综给出，组分 A 的化学势为

$$\mu_A = - T\left[\frac{\partial(\mathcal{N}\overline{S})}{\partial(\mathcal{N}\overline{N}_A)}\right]_{V,\overline{E},\overline{N}_B}$$

$$= - T\left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial \overline{N}_A}\right)_{V,\overline{E},\overline{N}_B}$$

$$= - T\left\{k\left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial \overline{N}_A}\right) + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_A}\right)\left(\frac{\partial \alpha_A}{\partial \overline{N}_A}\right)\right.\right.$$

$$+ \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B}\right)\left(\frac{\partial \alpha_B}{\partial \overline{N}_A}\right) - \overline{E}\left(\frac{\partial \beta}{\partial \overline{N}_A}\right)$$

$$\left.\left. - \overline{N}_A\left(\frac{\partial \alpha_A}{\partial \overline{N}_A}\right) - \alpha_A - \overline{N}_B\left(\frac{\partial \alpha_B}{\partial \overline{N}_A}\right)\right]\right\} = \alpha_A kT$$

同理，我们可以得出，组分 B 的化学势为

$$\mu_B = \alpha_B kT$$

这样，我们可以给出，巨配分函数中的乘数 $\alpha_A$ 和 $\alpha_B$ 各为

$$\alpha_A = \frac{\mu_A}{kT}$$

$$\alpha_B = \frac{\mu_B}{kT}$$

而巨配分函数为

$$\Xi(T,V,\mu_A,\mu_B) = \sum_{N_A N_B} \varphi(T,V,N_A,N_B) e^{\frac{N_A\mu_A}{kT}} e^{\frac{N_B\mu_B}{kT}}$$

根据这些鉴定结果，我们可以看到，巨正则系综和巨配分函数所代表的热力学体系当具有确定的参数 $T$,$V$ 和化学势 $\mu_A$,$\mu_B$，而在巨正则系综中各个标本体系显得是在等容的条件下相互间达成了热平衡和组成平衡的体系.

最后，我们可以为巨正则系综代表的热力学体系储备下列有用的公式：

$$N_A = kT\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \mu_A}\right)_{T,V,\mu_B}$$

$$N_B = kT\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \mu_B}\right)_{T,V,\mu_A}$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial T}\right)_{V,\left(\frac{\mu_A}{kT}\right),\left(\frac{\mu_B}{kT}\right)}$$

$$S = k\ln\Xi + \frac{E}{T} - \frac{N_A\mu_A}{T} - \frac{N_B\mu_B}{T}$$

$$F = -kT\ln\Xi + N_A\mu_A + N_B\mu_B$$

$$G = N_A\mu_A + N_B\mu_B$$

$$PV = kT\ln\Xi$$

这里我们已经撤去了系综平均的符号.

### 28-3　巨正则系综方法的检验和应用

巨正则系综及其方法已经交待了. 我们在这里要把这个方法应用在若干比较简单和结果已知的场合中，以便对方法本身有所熟悉和检验.

首先，我们可以考虑一个完全的玻耳兹曼气体，组成它的分子的配分函数为 $Q$，则气体的正则配分函数为

$$\varphi(T,V,N) = \frac{Q^N}{N!} = \frac{[Q(T,V)]^N}{N!}$$

而气体的巨配分函数为

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_N \varphi(T,V,N) e^{\frac{N\mu}{kT}}$$

$$= \sum_N \frac{(Qe^{\frac{\mu}{kT}})^N}{N!} = \exp[Qe^{\mu/kT}]$$

根据前面储备的公式，我们可以给出

$$N = kT\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = Qe^{\frac{\mu}{kT}}$$

$$PV = kT\ln\Xi = kT(Qe^{\frac{\mu}{kT}}) = NkT$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V,\left(\frac{\mu}{kT}\right)} = kT^2\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{Qe^{\frac{\mu}{kT}}}{T}\right) = \frac{3}{2}NkT$$

这两个熟悉的结果替巨正则系综方法作出了评定.

在第九章的§25中推引两类量子气体的能级分布数公式时,我们都曾默认简并度 $\omega_j$ 和能级分布数 $n_j$ 等是可以适应近似的斯透林公式

$$\ln n! = \ln\left(\frac{n}{e}\right)^n$$

的较大的整数.实际上,这样的做法不是没有缺陷的.当然,我们可以把能值相近的能级尽量归并,从而来弥补这个缺陷.但只要应用巨正则系综方法,这个问题也就可以迎刃而解.下面我们要利用巨正则系综来推引两类量子气体的能级分布数公式.

现在将独立的离域子的各个量子状态按照能量上升的次序编成序号 1,2,3,…,$i$,…,其中第一批有 $\omega_1$ 个状态,属于能级 $\varepsilon_1$,第二批有 $\omega_2$ 个状态,属于能级 $\varepsilon_2$,等等,而状态 $i$ 的能量设为$(\varepsilon)_i$.现设完全的量子气体的某一微观状态给出一套状态分布数

$$n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots$$

而子数守恒的条件为

$$\sum_i n_i = N$$

这样,我们可以为这个完全的量子气体给出巨配分函数如下:

$$\begin{aligned}
\Xi(T,V,\mu) &= \sum_N \varphi(T,V,N)e^{N\mu/kT} \\
&= \sum_N\left(\sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT}\right)e^{N\mu/kT} \\
&= \sum_N\left\{\left[\sum_{\left(\sum_i n_i = N\right)} e^{-\sum_i n_i(\varepsilon)_i/kT}\right]e^{\sum_i n_i\mu/kT}\right\} \\
&= \sum_N \sum_{\left(\sum_i n_i = N\right)}\left\{e^{\sum_i n_i[\mu-(\varepsilon)_i]/kT}\right\} \\
&= \sum_N \sum_{\left(\sum_i n_i = N\right)}\left\{\prod_i e^{n_i[u-(\varepsilon)_i]/kT}\right\} \\
&= \prod_i\left\{\sum_{n_i} e^{n_i[u-(\varepsilon)_i]/kT}\right\}
\end{aligned}$$

式中 $\sum\limits_{\{\sum_i n_i = N\}}$ 表示按子数为 $N$ 的量子气体的全部微观状态求和,$\sum\limits_{n_i}$ 则表示按子的量子状态 $i$ 的一切可能的子数求和.上式中最后一步利用了巨正则系综并不规定体系的子数这一关节.这样,在玻色-爱因斯坦气体的场合下,我们可以得出

$$\sum_{n_i} e^{n_i[\mu-(\varepsilon)_i]/kT} = 1 + e^{[\mu-(\varepsilon)_i]/kT} + e^{2[\mu-(\varepsilon)_i]/kT} + \cdots$$

$$= \frac{1}{1 - e^{[\mu-(\varepsilon)_i]/kT}}$$

从而得出

$$\Xi_{\text{B.E.}} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{[\mu-(\varepsilon)_i]/kT}}$$

而在费密-狄喇克气体的场合下，我们可以得出

$$\sum_{n_i} e^{n_i[\mu-(\varepsilon)_i]/kT} = 1 + e^{[\mu-(\varepsilon)_i]/kT}$$

从而得出

$$\Xi_{\text{F.D.}} = \prod_i \{1 + e^{[\mu-(\varepsilon)_i]/kT}\}$$

根据上面得出的巨配分函数，我们可以进一步得出

$$N = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \begin{cases} \sum_i \dfrac{1}{e^{[(\varepsilon)_i-\mu]/kT} - 1} (\text{B.} - \text{E. 气体}) \\ \sum_i \dfrac{1}{e^{[(\varepsilon)_i-\mu]/kT} + 1} (\text{F.} - \text{D. 气体}) \end{cases}$$

现在我们将 $\omega_1$ 个量子状态归并为能级 $\varepsilon_1$，$\omega_2$ 个量子状态归并为能级 $\varepsilon_2$，…，$\omega_j$ 个量子状态归并为能级 $\varepsilon_j$，等等，最后当可得出

$$N = \sum_j n_j = \sum_j \frac{\omega_j}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT} - 1} (\text{B.} - \text{E. 气体})$$

$$N = \sum_j n_j = \sum_j \frac{\omega_j}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT} + 1} (\text{F.} - \text{D. 气体})$$

并进一步给出，两类量子气体的能级分布数公式为

$$n_j = \frac{\omega_j}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT} - 1} (\text{B.} - \text{E. 气体})$$

$$n_j = \frac{\omega_j}{e^{(\varepsilon_j-\mu)/kT} + 1} (\text{F.} - \text{D. 气体})$$

这两个公式与第九章的§25中给出的完全一致，但巨正则系统使上面的推引过程摆脱了任何不现实的假设和前提.

现在我们可以考虑一个由分子 A 和 B 组成的二组分气体，分子 A 和 B 的配分函数设为 $Q_A$ 和 $Q_B$，则气体的正则配分函数为

$$\varphi(T,V,N_A,N_B) = \frac{Q_A^{N_A} Q_B^{N_B}}{N_A! N_B!}$$

而巨配分函数为

$$\Xi(T,V,\mu_A,\mu_B) = \sum_{N_A,N_B} \varphi(T,V,N_A,N_B) e^{\frac{N_A\mu_A}{kT}} e^{\frac{N_B\mu_B}{kT}}$$

$$= \sum_{N_A, N_B} \frac{Q_A^{N_A} Q_B^{N_B}}{N_A! N_B!} e^{\frac{N_A \mu_A}{kT}} e^{\frac{N_B \mu_B}{kT}}$$

$$= \left[ \sum_{N_A} \frac{(Q_A e^{\frac{\mu_A}{kT}})^{N_A}}{N_A!} \right] \times \left[ \sum_{N_B} \frac{(Q_B e^{\frac{\mu_B}{kT}})^{N_B}}{N_B!} \right]$$

$$\Xi = e^{\left(Q_A e^{\frac{\mu_A}{kT}}\right) + \left(Q_B e^{\frac{\mu_B}{kT}}\right)}$$

这样,我们可以为这个二组分气体给出

$$N_A = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_A}\right)_{T,V,\mu_B} = Q_A e^{\frac{\mu_A}{kT}}$$

$$N_B = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_B}\right)_{T,V,\mu_A} = Q_B e^{\frac{\mu_B}{kT}}$$

$$PV = kT \ln \Xi = kT(Q_A e^{\frac{\mu_A}{kT}} + Q_B e^{\frac{\mu_B}{kT}}) = (N_A + N_B)kT$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V,(\frac{\mu_A}{kT}),(\frac{\mu_B}{kT})} = \frac{3}{2}(N_A + N_B)kT$$

如果分子 A 和 B 可以按反应 $A \rightleftharpoons B$ 相互转化的话,我们当可根据相应的化学势等式 $\mu_A = \mu_B$ 得出

$$\frac{N_A}{Q_A} = \frac{N_B}{Q_B}$$

并进一步得出

$$K_N = \frac{N_B^*}{N_A^*} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{Q_B}{Q_A}$$

式中 $Q_A$ 和 $Q_B$ 是按照公共的能量标度给出的分子 A 和 B 的配分函数. 所有这些结果,对我们说来,应该是并不陌生的.

第四个简单的场合是爱因斯坦晶体与其蒸汽之间的相平衡. 爱因斯坦晶体的正则配分函数为

$$\varphi^{(1)}(T, V^{(1)}, N^{(1)}) = (Q^{(1)})^{N^{(1)}}$$

而巨配分函数为

$$\Xi^{(1)}(T, V^{(1)}, \mu) = \sum_{N^{(1)}} \varphi(T, V^{(1)}, N^{(1)}) e^{\frac{N^{(1)}\mu}{kT}}$$

$$= \sum_{N^{(1)}} (Q^{(1)})^{N^{(1)}} e^{\frac{N^{(1)}\mu}{kT}}$$

$$\Xi^{(1)}(T, V^{(1)}, \mu) = \frac{1}{1 - (Q^{(1)}) e^{\frac{\mu}{kT}}}$$

式中 $Q^{(1)}$ 为三维振子的配分函数. 与这个晶体达成相平衡的蒸汽的巨配分函数当为

$$\Xi^{(2)}(T, V^{(2)}, \mu) = \sum_{N^{(2)}} \varphi(T, V^{(2)}, N^{(2)}) e^{\frac{N^{(2)}\mu}{kT}}$$

$$= \sum_{N^{(2)}} \frac{(Q^{(2)})^{N^{(2)}}}{N^{(2)}!} e^{\frac{N^{(2)}\mu}{kT}}$$

$$\Xi^{(2)}(T,V^{(2)},\mu) = e^{(Q^{(2)} e^{\frac{\mu}{kT}})}$$

这样,我们可以为这里的晶体给出

$$N^{(1)} = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi^{(1)}}{\partial \mu}\right)_{T,V^{(1)}} = \frac{Q^{(1)} e^{\frac{\mu}{kT}}}{1 - Q^{(1)} e^{\frac{\mu}{kT}}}$$

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N^{(1)}}{1+N^{(1)}} \cdot \frac{1}{Q^{(1)}} \doteq \frac{1}{Q^{(1)}}$$

并为这里的蒸汽给出

$$N^{(2)} = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi^{(2)}}{\partial \mu}\right)_{T,V^{(2)}} = Q^{(2)} e^{\frac{\mu}{kT}}$$

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N^{(2)}}{Q^{(2)}}$$

最后,我们可以得出

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{Q^{(1)}} = \frac{N^{(2)}}{Q^{(2)}}$$

$$N^{(2)} = \frac{Q^{(2)}}{Q^{(1)}}$$

式中 $Q^{(2)}$ 和 $Q^{(1)}$ 是按照公共能量标度给出的原子分别作为气体分子和三维振子的配分函数. 我们已在第五章的 § 15 中给出过这个结果.

## § 29 涨 落

对热力学体系来说,平衡的趋向一般是主流,而以一定的可几率偏离平衡的起伏或涨落也是不可避免的.

在正则系综以及它所代表的热力学体系中,能量 $E$ 是可以有起伏的. 而在巨正则系综和它代表的热力学体系中,子数 $N$ 也没有确定.

下面我们将根据系综原理,对各种系综中热力学性质的涨落问题有所探讨. 而探讨结果将印证,热力学体系虽然会在一系列方面表现一定的偏离系综平均的涨落,但在一般问题中,涨落本身以及它的效果都是微不足道的. 以后我们将看到,热力学体系各种性质的相对涨落决定于体系的子数 $N$,从而是一个起源于物质粒性的效应.

现在我们要对涨落的定义以及有关的概念和公式有所交待.

### 29-1 涨落和有关的基本公式

现设 $A$ 为热力学体系的一个量,$\overline{A}$ 代表这个量在适当的系综中的平均,则定

义 $A$ 的偏差为

$$d_A = A - \overline{A}$$

相对偏差为

$$r_A = \frac{A - \overline{A}}{\overline{A}}$$

并定义 $A$ 的标准偏差为

$$d_A^2 = (A - \overline{A})^2$$

量 $A$ 的标准偏差 $d_A^2$ 在系综中的平均或均方偏差

$$\overline{d_A^2} = \overline{(A - \overline{A})^2}$$

称为量 $A$ 在系综中的涨落,或简称 $A$ 的涨落. 量 $A$ 的标准相对偏差或均方相对偏差定义为

$$r_A^2 = \left(\frac{A - \overline{A}}{\overline{A}}\right)^2 = \frac{(A - \overline{A})^2}{(\overline{A})^2}$$

而 $A$ 的标准相对偏差在系综中的平均

$$\overline{r_A^2} = \overline{\left(\frac{A - \overline{A}}{\overline{A}}\right)^2} = \frac{\overline{(A - \overline{A})^2}}{(\overline{A})^2}$$

称为量 $A$ 在系综中的相对涨落,或简称 $A$ 的相对涨落.

现设在系综中体系为量 $A$ 给出数值

$$A_1, A_2, \cdots, A_j, \cdots$$

的可几率各为

$$\mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2, \cdots, \mathrm{P}_j, \cdots$$

则量 $A$ 的系综平均为

$$\overline{A} = \sum_j \mathrm{P}_j A_j$$

它的涨落为

$$\overline{d_A^2} = \overline{(A - \overline{A})^2} = \sum_j \mathrm{P}_j (A_j - \overline{A})^2$$

相对涨落为

$$\overline{r_A^2} = \overline{\left(\frac{A - \overline{A}}{\overline{A}}\right)^2} = \sum_j \mathrm{P}_j \left(\frac{A_j - \overline{A}}{\overline{A}}\right)^2$$

而涨落的公式可以进一步给出

$$\begin{aligned}\overline{d_A^2} = \overline{(A - \overline{A})^2} &= \sum_j \mathrm{P}_j (A_j - \overline{A})^2 \\ &= \sum_j \mathrm{P}_j A_j^2 + 2\,\overline{A} \sum_j \mathrm{P}_j A_j + (\overline{A})^2 \sum_j \mathrm{P}_j \\ &= \overline{A^2} - (\overline{A})^2\end{aligned}$$

式中 $\overline{A^2}$ 称为量 $A$ 的均方. 这样,我们也可给出,量 $A$ 的相对涨落为

$$\overline{r_A^2} = \frac{\overline{(A-\overline{A})^2}}{(\overline{A})^2} = \left[\frac{\overline{A^2}}{(\overline{A})^2} - 1\right]$$

我们也可以考虑，热力学体系的量 $A$ 具有连续的谱值，而它给出数值

$$A \to A + \mathrm{d}A$$

的可几率设为

$$\mathrm{P}(A)\mathrm{d}A$$

则我们可以给出，量 $A$ 的平均、均方涨落和相对涨落各为

$$\overline{A} = \int \mathrm{P}(A) A \mathrm{d}A$$

$$\overline{A^2} = \int \mathrm{P}(A) A^2 \mathrm{d}A$$

$$\overline{d_A^2} = \overline{(A-\overline{A})^2} = \overline{A}^2 - (\overline{A})^2$$

$$\overline{r_A^2} = \frac{\overline{(A-\overline{A})^2}}{(\overline{A})^2} = \left[\frac{\overline{A^2}}{(\overline{A})^2} - 1\right]$$

最后，我们要在这里交待一下求算可几率函数 P($A$)的公式.

现设热力学体系的量 $A$ 的相对偏差和相对涨落各为 $r_A$ 和 $\overline{r_A^2}$，并设体系为 $A$ 给出值 $A \to A + \mathrm{d}A$ 的可几率为 $\mathrm{P}(A)\mathrm{d}A$，而为 $A$ 的相对偏差 $r_A$ 给出数值 $r_A \to r_A + \mathrm{d}r_A$ 的可几率设为 $\mathrm{p}(r_A)\mathrm{d}r_A$，则可给出

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{p}(r_A) r_A^2 \mathrm{d}r_A = \overline{r_A^2}$$

我们当可不难指出，为了满足上式，可几率函数 $\mathrm{p}(r_A)$不妨采取下面的误差函数形式：

$$\mathrm{p}(r_A) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{r_A^2}}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_A^2}{\overline{r_A^2}}\right)}.$$

而可几率函数 P($A$)和 p($r_A$)之间当存在着下列关系：

$$\mathrm{P}(A)\mathrm{d}A = \mathrm{p}(r_A)\mathrm{d}r_A$$

这样，我们可以最后得出

$$\mathrm{P}(A) = \frac{1}{\overline{A}} \mathrm{p}(r_A) = \frac{1}{\overline{A}\sqrt{2\pi \overline{r_A^2}}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_A^2}{\overline{r_A^2}}\right)}$$

这里给出的可几率函数都是近似结果，肯定只适用于 $r_A \ll 1$ 的场合中.

### 29-2　正则系综中的涨落

我们在这里主要考虑能量在正则系综中的涨落.

在正则系综中，能量的系综平均设为 $\overline{E}$，则我们可以给出

$$\overline{E}\varphi(T,V,N) = \sum_j E_j (\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/kT})$$

现在请对这个等式的左右两方按算符$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{V,N}$进行运算，即可得出下列等式：

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V,N}\varphi+\overline{E}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{1}{kT^2}\sum_j E_j^2(\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/kT})$$

式中

$$\sum_j E_j^2(\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/kT})=(\overline{E^2})\varphi$$

而根据正则系综公式

$$\overline{E}=kT^2\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T}\right)_{V,N}$$

我们可以得出

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{1}{kT^2}\overline{E}\varphi$$

这样，上面的等式可演化为

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V,N}\varphi+\frac{1}{kT^2}(\overline{E})^2\varphi=\frac{1}{kT^2}(\overline{E^2})\varphi$$

从而我们可以得出，在正则系综中能量的涨落为

$$\overline{d_E^2}=\overline{(E-\overline{E})^2}=\overline{E^2}-(\overline{E})^2=kT^2\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

而相对涨落为

$$\overline{r_E^2}=\frac{\overline{d_E^2}}{(\overline{E})^2}=kT^2\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V,N}/(\overline{E})^2=kT^2\left[\frac{C_V}{(\overline{E})^2}\right]$$

现在我们不妨结合一个完全的单原子气体来考虑它的能量在正则系综中的起伏情况.

在温度 $T$°K下，一个完全的单原子气体的能量平均为

$$\overline{E}=\frac{3}{2}NkT$$

而等容比热为

$$C_V=\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{3}{2}Nk$$

这样，我们可以得出，对一个与温度为 $T$°K的热浴达成热平衡的完全的单原子气体来说，能量的涨落当为

$$\overline{d_E^2}=\frac{3}{2}Nk^2T^2$$

而能量的相对涨落则为

$$\overline{r_E^2}=\frac{2}{3}\left(\frac{1}{N}\right)$$

因此，在 $T$°K，一个完全的单原子气体的能量为

$$E \to E + \mathrm{d}E$$

的可几率为

$$\mathrm{P}(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{\overline{E}\sqrt{2\pi(\overline{r_E^2})}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_E^2}{\overline{r_E^2}}\right)} \mathrm{d}E$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3\pi N}(kT)} \mathrm{e}^{-\frac{\left(E-\frac{3}{2}NkT\right)^2}{3Nk^2T^2}} \mathrm{d}E$$

一般气体的分子数既为 $N \sim 10^{23}$，对温度确定的气体来说，能量的相对涨落约仅为 $10^{-11}$ 或 $10^{-9}\%$，而能量显著偏离系综平均的可几率也只能是微不足道的.

对其他体系来说，能量一般具有 $NkT$ 的数量级，比热具有 $Nk$ 的数量级，从而能量的相对涨落当具有 $\frac{1}{N}$ 的数量级，即

$$E = O(NkT)$$

$$C_V = O(Nk)$$

$$\overline{r_E^2} = O\left(\frac{1}{N}\right)$$

式中 $O$ 是表示数量级的记号. 从这个结果可见，热力学体系的相对涨落取决于子数 $N$，从而热力学体系中的起伏现象是起源于物质粒性的一种效应.

### 29-3　巨正则系综中的涨落

我们先来考虑体系的子数 $N$ 在巨正则系综中的涨落.

在巨正则系综中，体系的子数 $N$ 的系综平均设为 $\overline{N}$，则我们可以给出

$$\overline{N}\Xi = \sum_N N\varphi(T,V,N)\mathrm{e}^{N\mu/kT}$$

$$= \sum_N \sum_j N\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/kT}\mathrm{e}^{N\mu/kT}$$

现在请对这个等式的左右两方按算符 $\left(\frac{\partial}{\partial\mu}\right)_{T,V}$ 进行运算，则可得出下列等式：

$$\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}\Xi + \overline{N}\left(\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{1}{kT}\sum_N \sum_j N^2\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/kT}\mathrm{e}^{N\mu/kT}$$

$$\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}\Xi + \frac{1}{kT}(\overline{N})^2\Xi = \frac{1}{kT}\overline{N^2}\Xi$$

这样，我们可以得出，巨正则系综中子数的涨落为

$$\overline{\mathrm{d}_N^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = kT\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

而子数的相对涨落为

$$\overline{r_N^2} = \frac{\overline{\mathrm{d}_N^2}}{(\overline{N})^2} = \frac{kT}{(\overline{N})^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V}}$$

我们也不难指出，子数 $N$ 的相对涨落实际上也是密度 $N^*$ 的相对涨落($\overline{r_N^2}*$). 下面我们将设法对因子 $\left(\frac{\partial\mu}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V}$ 有所演化. 为此，我们首先要交待一个欧勒齐次函数定理.

现设有一个函数 $f(x,y,z)$，它能满足下式：

$$f(lx,ly,lz) = l^n f(x,y,z)$$

则这个函数是变数 $x$，$y$ 和 $z$ 的 $n$ 次齐次函数. 针对这样的 $n$ 次齐次函数，欧勒齐次函数定理给出下面的公式：

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = nf$$

现在我们可以为上述巨正则系综给出化学势和压力函数如下：

$$\mu = \mu(T,V,\overline{N})$$
$$\overline{P} = \overline{P}(T,V,\overline{N})$$

在确定的温度 $T$°K下，这些函数可以写成

$$\mu_T = \mu_T(V,\overline{N})$$
$$\overline{P}_T = \overline{P}_T(V,\overline{N})$$

我们知道，化学势和压力都是内含量，而体积和子数是外延量. 这样，我们不难论证，函数 $\mu_T(V,\overline{N})$ 和 $\overline{P}_T(V,\overline{N})$ 是变数 $V$ 和 $\overline{N}$ 的零次齐次函数，即不难论证

$$\mu_T(lV,l\overline{N}) = \mu_T(V,\overline{N}) = l^0\mu_T(V,\overline{N})$$
$$\overline{P}_T(lV,l\overline{N}) = \overline{P}_T(V,\overline{N}) = l^0\,\overline{P}_T(V,\overline{N})$$

根据这个论断，我们可以按照欧勒齐次函数定理进一步给出

$$V\left(\frac{\partial\mu_T}{\partial V}\right)_{\overline{N}} + \overline{N}\left(\frac{\partial\mu_T}{\partial\overline{N}}\right)_V = 0$$

$$V\left(\frac{\partial\overline{P}_T}{\partial V}\right)_{\overline{N}} + \overline{N}\left(\frac{\partial\overline{P}_T}{\partial\overline{N}}\right)_V = 0$$

从而得出

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V} = -\frac{V}{\overline{N}}\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,\overline{N}}$$

$$\left(\frac{\partial\overline{P}}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V} = -\frac{V}{\overline{N}}\left(\frac{\partial\overline{P}}{\partial V}\right)_{T,\overline{N}}$$

然后，根据自由能函数的微分式

$$\mathrm{d}\,\overline{F} = -\,\overline{S}\mathrm{d}T - \overline{P}\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}\,\overline{N}$$

我们可以得出关系式

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial\overline{F}}{\partial\overline{N}}\right) = \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,\overline{N}} = -\left(\frac{\partial\overline{P}}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial\overline{N}}\left(\frac{\partial\overline{F}}{\partial V}\right)$$

这样，我们可以得出

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V}=-\frac{V}{\overline{N}}\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,\overline{N}}=-\frac{V^2}{(\overline{N})^2}\left(\frac{\partial\overline{P}}{\partial V}\right)_{T,\overline{N}}=\frac{1}{(\overline{N})^2}\cdot\frac{V}{\kappa}$$

式中 $\kappa$ 为压缩系数，即

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial\overline{P}}\right)_{T,\overline{N}}$$

将这个结果代入前面相对涨落$\overline{r_N^2}$的公式中，我们最后得出

$$\overline{r_N^2}=\frac{kT\kappa}{V}$$

现在我们不妨结合一个完全气体来考虑它的子数在巨正则系综中的起伏情况. 对一个完全气体来说，压缩系数为

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial\overline{P}}\right)_{T,\overline{N}}=\frac{1}{\overline{P}}$$

从而在巨正则系综中，子数的相对涨落为

$$\overline{r_N^2}=\frac{1}{\overline{N}}$$

这样，在巨正则系综中，一个完全气体拥有 $N\to N+\mathrm{d}N$ 个分子的可几率为

$$P(N)\mathrm{d}N=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{N}}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\cdot\frac{(N-\overline{N})^2}{\overline{N}}}\mathrm{d}N$$

对其他体系来说，这个结果也有代表性. 因此，在参数 $T,V$ 和 $\mu$ 确定的巨正则系综中，体系的子数 $N$ 虽然可以有起伏，但它显著偏离系综平均 $\overline{N}$ 的可几率一般总是微不足道的. 但在个别场合下，体系若能给出很大的压缩系数时，它的子数和密度的相互涨落也可以达到相当可观的程度. 例如，气体在临界点上的压缩系数可以很大，子数和密度的起伏也确已发展到了肉眼都可觉察的程度.

现在要来考虑体系的能函数 $E$ 在巨正则系综中的涨落.

在巨正则系综中，我们可以不难得出，能函数 $E$ 的涨落为

$$\overline{\mathrm{d}_E^2}=kT^2\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{kT}}$$

现在我们要对因子$\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)$有所演化. 为此，我们先把能函数 $\overline{E}$ 明确如下：

$$\overline{E}=\overline{E}(T,V,\overline{N})$$

这样，我们可以得出

$$\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{kT},V}=\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_{V,\overline{N}}+\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{kT},V}$$

$$=C_V+\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial\overline{N}}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{kT},V}$$

下面我们要进一步对因子$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{kT},V}$有所演化. 为此，我们可以把函数$\frac{\mu}{T}$明确如下：

$$\frac{\mu}{T}=\frac{\mu}{T}(T,V,\overline{N})$$

这样，我们可以在体积不变的条件下给出

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right)=\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{V,\overline{N}}\mathrm{d}T+\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial \overline{N}}\right]_{T,V}\mathrm{d}\,\overline{N}$$

并进一步给出

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{kT},V}=\frac{-\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{\overline{N},V}}{\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial \overline{N}}\right]_{T,V}}=-\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{\overline{N},V}T\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

现在我们又要对因子$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{\overline{N},V}$有所演化. 为此，我们可以根据热力学关系式

$$\mathrm{d}\left(\frac{\overline{F}}{T}\right)=-\frac{\overline{E}}{T^2}\mathrm{d}T+\frac{\overline{P}}{T}\mathrm{d}V+\frac{\mu}{T}\mathrm{d}\,\overline{N}$$

得出关系式

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial\left(\frac{\overline{F}}{T}\right)}{\partial \overline{N}}\right]=\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right]_{\overline{N},V}=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V}=\frac{\partial}{\partial \overline{N}}\left[\frac{\partial\left(\frac{\overline{F}}{T}\right)}{\partial T}\right]$$

最后，我们可以给出

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{kT},V}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

并进一步给出

$$\begin{aligned}\overline{d_E^2}&=kT^2C_V+\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V}\left[kT\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}\right]\\&=kT^2C_V+\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V}(\overline{d_N^2})\end{aligned}$$

令人满意的是，这个结果指出，在巨正则系综中，能函数的涨落有两个组成部分：第一个部分代表正则系综的能量起伏；而第二部分起源于巨正则系综中体系的子数的起伏.

在正则系综中，体系的配分函数定义为

$$\varphi(T,V,N) = \sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT}$$

而基本的公式为

$$F(T,V,N) = -kT\ln\varphi(T,V,N)$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial T}\right)_{V,N}$$

在巨正则系综中，巨配分函数定义为

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_N \varphi(T,V,N)e^{N\mu/kT}$$

而基本的公式为

$$N = kT\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial T}\right)_{T,\frac{\mu}{kT}}$$

$$PV = kT\ln\Xi$$

在热力学体系中，量 $A$ 的涨落为

$$\overline{d_A^2} = \overline{A^2} - (\overline{A})^2$$

相对涨落为

$$\overline{r_A^2} = \overline{d_A^2}/(\overline{A})^2$$

而量 $A$ 给出值 $A$ 和相对偏差 $r_A = \dfrac{A-\overline{A}}{\overline{A}}$ 的近似可几率函数为

$$P(A) = \frac{1}{(\overline{A})\sqrt{2\pi(\overline{r_A^2})}}e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_A^2}{\overline{r_A^2}}\right)}$$

## 习　　题

Ⅹ-1　请利用多项展开公式

$$(x_1 + x_2 + \cdots + x_m)^n = \sum_{(n_1+n_2+\cdots+n_m=n)} \frac{n!}{n_1!n_2!\cdots n_m!}x_1^{n_1}x_2^{n_2}\cdots x_m^{n_m}$$

推引定域独立子体系的正则配分函数公式

$$\varphi(T,V,N) = Q^N$$

式中 $Q$ 为独立子的配分函数. 在这个推引中，是否还须要像 § 13 中那样，再去依靠撷取最大项原理和近似的斯透林公式?

Ⅹ-2　设温度、体积和子数各为 $T$,$V$ 和 $N$ 的体系在它的量子状态 $i$ 中出现的可几率为 $P_i$，则请论证，这个体系的熵函数当为

$$s = -k\sum_i P_i\ln P_i$$

又设这个体系以可几率

$$P(q_1,\cdots,p_{3N})dq_1\cdots dp_{3N}$$

出现在 $\Gamma$-空间中相应相体积元所代表的运动状态中，则请论证，它的熵函数当为

$$s=-k\int\cdots\int P\ln P dq_1\cdots dP_{3N}$$

Ⅹ-3　现在考虑一个放在温度为 $T$°K的热浴中的单原子气体，它的体积为 $V$，并把它看成一个由 $N$ 个独立子组成的体系. 请设法引出下列结果：

(1)气体的平动能的正则系综平均为 $\overline{E}=\frac{3}{2}NkT$

(2)气体的平动能是 $E_j$ 和 $\overline{E}$ 的可几率的比值为

$$\frac{P(E_j)}{P(\overline{E})}=\left(\frac{E_j}{\overline{E}}\right)^{\frac{3}{2}N}e^{-(E_j-\overline{E})/kT}$$

当 $E_j=\overline{E}$ 时，这个比值给出它的最大值 $\frac{P(E_j)}{P(\overline{E})}=1$，而当 $E_j=(1\pm10^{-10})\overline{E}$时，

$$\frac{P(E_j)}{P(\overline{E})}\simeq e^{-10^4}$$

Ⅹ-4　现在考虑一个气体，它的分子在磁场 $\mathscr{H}$ 中的能谱为

$$\varepsilon_{i,M_J}=\varepsilon_i-M_J g\mu_B\mathscr{H}$$

$$M_J=-J,-J+1,\cdots,J-1,J$$

式中 g 称为郎德(Landé)g 因子. 而当磁场 $\mathscr{H}=0$ 时，分子的配分函数为

$$Q(0)=\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

而在磁场 $\mathscr{H}$ 中，分子的配分函数为

$$Q(\mathscr{H})=Q(0)\sum_{M_J=-J}^{+J}e^{+M_J g\mu_B\mathscr{H}/kT}$$

(1)气体的正则配分函数

$$\varphi(T,V,\mathscr{H},N)=\varphi(0)\left\{\frac{\sinh[(2J+1)g\mu_B\mathscr{H}/2kT]}{\sinh(g\mu_B\mathscr{H}/2kT)}\right\}^N$$

式中

$$\varphi(0)=\frac{Q^N}{N!}$$

(2)气体的自由能函数为

$$F(T,V,\mathscr{H},N)=F(T,V,0,N)-NkT\ln\left\{\frac{\sinh\left[\frac{(2J+1)g\mu_B\mathscr{H}}{2kT}\right]}{\sinh\left[\frac{g\mu_B\mathscr{H}}{2kT}\right]}\right\}$$

式中

$$F(T,V,0,N)=-kT\ln\varphi(0)$$

(3)气体的熵函数为

$$s=s(0)+Nk\ln\left\{\frac{\sinh\left[\frac{(2J+1)g\mu_B\mathscr{H}}{2kT}\right]}{\sinh\left[\frac{g\mu_B\mathscr{H}}{2kT}\right]}\right\}$$

$$-\frac{(2J+1)N_g\mu_B\mathscr{H}}{2T}\coth\left[\frac{(2J+1)g\mu_B\mathscr{H}}{2kT}\right]$$
$$+\frac{Ng\mu_B\mathscr{H}}{2T}\coth\left[\frac{g\mu_B\mathscr{H}}{2kT}\right],$$

式中

$$s(0)=k\frac{\partial[T\ln\varphi(0)]}{\partial T}$$

当 $T\to0$ 时，$S\to S(0)$，而当$\frac{1}{T}\to0$ 时，

$$S\to S(0)+Nk\ln(2J+1)$$

(4)气体在磁场方向上表现的总磁矩为

$$M=NkT\frac{\partial\ln Q(\mathscr{H})}{\partial\mathscr{H}}$$

而当 $\mu_B\mathscr{H}\ll kT$ 时，

$$M=\frac{J(J+1)Ng^2\mu_B^2\mathscr{H}}{3kT}\text{(居里-郎之万定律)}$$

Ⅹ-5　设某一体系的正则配分函数为 $\varphi(T,V,N)$，现在只考虑这个体系中某一单位体积所包含的那个部分，并设这个部分的正则配分函数为

$$\varphi\left(T,1,\frac{N}{V}\right)$$

则请论证

$$\varphi(T,V,N)=\left[\varphi\left(T,1,\frac{N}{V}\right)\right]^V$$

Ⅹ-6　为什么说，在正则系综中，各个标本体系显得是相互之间达成了热平衡的体系？

Ⅹ-7　为什么说，热力学体系的子数 $N$ 虽然也是大数，但还不像正则系综的体系数 $\mathscr{N}$ 那样，可以随心所欲，要它多大就能设想成多大？

Ⅹ-8　现在考虑一个温度、体积和化学势各为 $T,V$ 和 $\mu$ 的完全气体，气体分子的配分函数设为 $Q$.

(1)请论证，这样的完全气体拥有分子数 $N$ 的可几率当为

$$P(N)=\frac{\varphi(T,V,N)e^{N\mu/kT}}{\Xi(T,V,\mu)}$$

而它的最可几子数

$$\hat{N}=Qe^{\mu/kT}=\overline{N}$$

式中$\overline{N}$为气体中子数的巨正则系综平均.

(2)请验证，当 $N=\overline{N}=\hat{N}$ 时，可几率函数 $P(N)$给出

$$P(\overline{N})=P(\hat{N})=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{N}}}=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hat{N}}}$$

(3)泰勒展开式给出

$$f(x)=f(a)+f'(a)\cdot\frac{(x-a)}{1!}+f''(a)\cdot\frac{(x-a)^2}{2!}+\cdots$$

请按这个公式把函数 $\ln P(N)$在 $N=\hat{N}=\overline{N}$ 的邻近展开，并于略去高次项后得出公式

$$\mathrm{P}(N)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\cdot\frac{(N-\bar{N})^2}{\bar{N}}}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi\,\overline{N}}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\cdot\frac{(N-\overline{N})^2}{\overline{N}}}$$

(4)请为这样的气体求算子数 $N$ 的相对涨落$\overline{r_N^2}$,并请根据公式

$$\mathrm{P}(A)=\frac{1}{\overline{A}\sqrt{2\pi\,\overline{r_A^2}}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_A^2}{\overline{r_A^2}}\right)}$$

给出可几率函数 $\mathrm{P}(N)$. 为什么说,这是一个只适用于 $r_A\ll 1$ 的场合中的近似公式?

Ⅹ-9　设某一体系的巨配分函数为 $\Xi(T,V,\mu)$,现在只考虑这个体系中某一单位体积所包含的那个部分,并设这个部分的巨配分函数为 $\Xi(T,1,\mu)$,则请论证

$$\Xi(T,V,\mu)=[\Xi(T,1,\mu)]^V$$

Ⅹ-10　请按照巨正则系综方法推引第五章 15-2 中给出的郎缪尔吸附等温式.

Ⅹ-11　在一个离域独立子体系中,如果我们把分布在子的能级 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$ 上的 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$ 个子,分别看成属于组分 $\mathrm{A}_1,\mathrm{A}_2,\cdots,\mathrm{A}_j,\cdots$ 的子,而这样的各个组分当可按公式 $\mathrm{A}_j'\rightleftharpoons\mathrm{A}_j''$ 互相转化并达成平衡.

(1)请论证,这个表观的多组分体系的正则配分函数为

$$\varphi(T,V,n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots)=\prod_j\frac{(\omega_j\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT})^{n_j}}{n_j!}$$

它的巨配分函数为

$$\Xi(T,V,\mu_1,\mu_2,\cdots,\mu_j,\cdots)=\exp\Big[\sum_j\omega_j\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}\mathrm{e}^{\mu_j/kT}\Big]$$

(2)请为这个体系论证下列结果:

$$\mu_1=\mu_2=\cdots=\mu_j=\cdots=\mu$$

$$\overline{n}_j=\mathrm{e}^{\mu/kT}\omega_j\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}$$

(3)请为这个体系引出下列公式:

$$\overline{d_{n_j}^2}=\overline{n_j}$$

$$\overline{r_{n_j}^2}=\frac{1}{\overline{n_j}}$$

$$\mathrm{P}(n_j)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\,\overline{n_j}}}\mathrm{e}^{-\frac{(n_j-\overline{n}_j)^2}{2\overline{n}_j}}$$

Ⅹ-12　现在考虑第二章 § 5 中的定域独立子体系. 我们可以把这个体系看成组分 A 和 B 组成的二组分体系,而这样的两个组分当可按公式 $\mathrm{A}\rightleftharpoons\mathrm{B}$ 互相转化并达成平衡.

(1)请论证,这个表观的二组分体系的正则配分函数为

$$\varphi(N_\mathrm{A},N_\mathrm{B})=2^{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}$$

它的巨配分函数为

$$\Xi(\mu_\mathrm{A},\mu_\mathrm{B})=\frac{1}{(1-2\mathrm{e}^{\mu_\mathrm{A}/kT})(1-2\mathrm{e}^{\mu_\mathrm{B}/kT})}$$

(2)请为这个体系论证下列结果:

$$\mu_\mathrm{A}=\mu_\mathrm{B}$$

$$\overline{N}_A = \overline{N}_B$$

(3)请为这个体系引出下列公式：

$$\overline{d^2_{N_A}} = \overline{N_A}$$

$$\overline{r^2_{N_A}} = \frac{1}{\overline{N_A}}$$

$$P(N_A) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\,\overline{N_A}}} e^{-\frac{(N_A - \overline{N}_A)^2}{2\overline{N}_A}}$$

X-13* 在§28中利用巨正则系综方法推引了两种量子气体的能级分布数公式.在求算巨配分函数时,我们一般可以摆脱子数守恒条件所带来的困难,从而可以沾到巨正则系综方法的光.这里我们要谈到的多分子层吸附公式的推引,将成为第二个这样的典型实例.

现在考虑一个拥有 $M_s$ 个等同的吸附位置的平面点阵,气体分子在吸附在这些吸附位置上时的配分函数设为 $Q_1$,而一个被吸附的分子本身也可成为一个新的吸附位置,并这样形成多分子层的吸附相.现设吸附相中分子的总数为 $M$,其中第一层的分子数为 $M_1$,而高层的分子数为 $M_{>1}$,高层吸附分子的配分函数设为 $Q_{>1}$

(1)请论证,吸附相的正则配分函数为

$$\varphi(T,M_s,M) = \sum_{M_1}\sum_{M_{>1}}\left[\frac{M_s!\,Q_1^{M_1}}{M_1!(M_s-M_1)!}\right]\left[\frac{(M_1+M_{>1}-1)!\,Q_{>1}^{M_{>1}}}{M_{>1}!(M_1-1)!}\right]$$

而公式所应承担的子数守恒条件却很复杂,可以给出如下：

1)若 $M \leqslant M_s$ 时,

$$M_1 + M_{>1} = M, M \geqslant M_1 \geqslant 1, M-1 \geqslant M_{>1} \geqslant 0$$

2)若 $M < M_s$ 时,

$$M_1 + M_{>1} = M, M_s \geqslant M_1 \geqslant 1, M-1 \geqslant M_{>1} \geqslant M - M_s$$

(2)请论证,吸附相的互配分函数可以写成

$$\begin{aligned}\Xi(T,M_s,\mu) &= \sum_{M\geqslant 0}\varphi(T,M_s,M)\,e^{M\mu/kT}\\ &= 1 + \sum_{M_1=1}^{M_s}\frac{M_s!(Q_1 e^{\mu/kT})^{M_1}}{M_1!(M_s-M_1)!(M_1-1)!}\\ &\quad\times\sum_{M_{>1}=0}^{\infty}\frac{(M_1+M_{>1}-1)!(Q_{>1}e^{\mu/kT})^{M_{>1}}}{M_{>1}!}\end{aligned}$$

这里已把(1)中的子数守恒条件撤除.

(3)请根据公式

$$\sum_{N_1=0}^{\infty}\frac{(N_1+N_2)!\,x^{N_1}}{N_1!} = \frac{N_2!}{(1-x)^{N_2+1}}\ (x<1)$$

验证下列结果：

$$\sum_{M_{>1}=0}^{\infty}\frac{(M_1+M_{>1}-1)!(Q_{>1}e^{\mu/kT})^{M_{>1}}}{M_{>1}!} = \frac{(M_1-1)!}{(1-Q_{>1}e^{\mu/kT})^{M_1}}$$

$$\Xi(T,M_s,\mu) = \sum_{M_1=0}^{M_s}\frac{M_s!\,y^{M_1}}{M_1!(M_s-M_1)!} = (1+y)^{M_s}$$

式中

$$y=\frac{Q_1 e^{\mu/kT}}{1-Q_{>1}e^{\mu/kT}}$$

(4)请根据巨正则系综公式引出下面称为 $BET$ 等温吸附式的方程：

$$\frac{\overline{M}}{M_s}=\frac{cx}{(1-x+cx)(1-x)}$$

式中

$$c=Q_1/Q_{>1},\quad x=Q_{>1}e^{\mu/kT}$$

(5)现设吸附相的分子层数不能超过 $m$，则请设法推引相应的巨配分函数和 $BET$ 公式如下：

$$\Xi(T,M_s,\mu)=[1+cx(1+x+x^2+\cdots+x^{m-1})]^{M_s}$$

$$\frac{\overline{M}}{M_s}=\frac{cx[1-(m+1)x^m+mx^{m+1}]}{(1-x)(1-x+cx-cx^{m+1})}$$

[参阅　Hill, Statistical Mechanics(1956), Appendix　5, 405 页.]

Ⅹ-14　请为两种量子气体推引状态分布数的涨落公式

$$\overline{d^2_{n_i}}=\bar{n}_i(1-\bar{n}_i)\qquad (\text{F.}-\text{D.气体})$$

$$\overline{d^2_{n_i}}=\bar{n}_i(1+\bar{n}_i)\qquad (\text{B.}-\text{E.气体})$$

Ⅹ-15　第六章的表 16-2 给出，当总压力为一个大气压时，反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 在 298.1°K下的离解常数为 $\alpha=1.8\times10^{-36}$. 这意味着，在 298.1°K和大气压下的氢气中，自由 H 原子的浓度为

$$\overline{N^*_H}\simeq10^{-16}\quad 原子·厘米^{-3}$$

(1)请验证，H 原子浓度的涨落和相对涨落各为

$$\overline{d^2_{N^*_H}}=\overline{N^*_H}$$

$$\overline{r^2_{N^*_H}}=\frac{1}{\overline{N^*_H}}\simeq10^{16}$$

(2)请阐明下列方程中 $P_0$, $P_1$ 和 $P_2$ 等的意义：

$$\overline{r^2_{N^*_H}}=P_0\left(\frac{0-\overline{N^*_H}}{\overline{N^*_H}}\right)^2+P_1\left(\frac{1-\overline{N^*_H}}{\overline{N^*_H}}\right)^2+P_2\left(\frac{2-\overline{N^*_H}}{\overline{N^*_H}}\right)^2+\cdots\simeq10^{16}$$

并请论证下列结果：

$$P_0\doteq1,\quad P_1\doteq10^{-16},\quad P_2\doteq10^{-32},\cdots$$

Ⅹ-16*　现在考虑一个等温等压系综，它是一个针对参数 $T$, $P$ 和 $N$ 确定的热力学体系设计的一种系综. 等温等压系综的配分函数可定义为

$$\Delta(T,P,N)=\sum_{i,V}e^{-[PV+(E)_i]/kT}=\sum_j\Omega_j e^{-H_j/kT}$$

式中 $\Omega_j$ 为体系能给出焓值 $H_j$ 的量子状态数.

(1)请推引等温等压系综的基本公式

$$G(T,P,N)=-kT\ln\Delta(T,P,N)$$

(2)请推引等温等压体系的体积和焓的相对涨落公式

$$\overline{r^2_V}=\frac{kTk}{V}$$

$$\overline{r_H^2}=\frac{kT^2}{H^2}C_P$$

X-17　处理独立子体系的方法，除第二章中介绍的最可几分布数法外，还有达尔文(Darwin)和福勒(1922)提出的平均分布数法. 这个方法也有它高明之处，但后来它的作用已被系综方法，特别是巨正则系综方法所取代. 为了介绍这个方法，我们在这里先交待回路积分和有关的公式，然后交待两个基本公式. 最后，在一个最简单的问题中应用这个方法.

(1)现在考虑一个复变数

$$z=r(\cos\theta+i\sin\theta)$$

而回路积分

$$\oint z^n \mathrm{d}z$$

是一个按半径为 $r$ 的圆形回路求积所得的积分，在此 $n$ 为一整数. 请推引下列有关这个回路积分的公式：

1) $\oint z^n \mathrm{d}z = ir^{n+1}\int_0^{2\pi}[\cos(n+1)\theta+i\sin(n+1)\theta]\mathrm{d}\theta$

2)当 $n=-1$ 或 $n\neq -1$ 时，

$$\oint z^n \mathrm{d}z = 2\pi i \qquad 或 \qquad 0$$

3)现设多项式

$$F(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots + a_m z^m + \cdots,$$

则 $z^m$ 的系数为

$$a_m = \frac{1}{2\pi i}\oint z^{-m-1}F(z)\mathrm{d}z$$

(2)现在考虑一个参数 $E,V$ 和 $N$ 确定的独立子体系，子的能级 $\varepsilon_j$ 上的子数 $n_j$ 的平均当为

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\Omega(E,V,N)}\sum_{x}(n_j)\ xtx$$

式中

$$\Omega(E,V,N) = \sum_{x} tx$$

现在再考虑下面的平均：

$$\overline{n_j^{\mathrm{p}}n_k^{\mathrm{q}}} = \frac{1}{\Omega(E,V,N)}\sum_{x}\ (n_j)_x^{\mathrm{p}}(n_j)_x^{\mathrm{q}}\ tx$$

式中 p 和 q 各为正整数. 最后我们定义下列母函数：

$$F(x,y;\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots) = \sum_{N,E=0}^{\infty} t(n_1,n_2,\cdots)x^{n_1+n_2+\cdots}y^{n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\cdots}$$

式中 $x$ 和 $y$ 各为复变数. 请根据(1)中的公式推引达尔文-福勒方法的两个基本公式：

1)　$\Omega(E,V,N) = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^2\oint \mathrm{d}x\oint \mathrm{d}yx^{-N-1}y^{-E-1}F(x,y;\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots)$

2)　$\overline{n_j^{\mathrm{p}}n_k^{\mathrm{q}}} = \frac{1}{\Omega(E,V,N)}(2\pi i)^2\oint \mathrm{d}x\oint \mathrm{d}yx^{-N-1}y^{-E-1}$

$$\times\left(\frac{1}{\ln y}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_j}\right)^{\mathrm{p}}\left(\frac{1}{\ln y}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_k}\right)^{\mathrm{q}}F(x,y;\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots)$$

(3)现在考虑一个参数为 $E,V,N$ 的完全气体,设想它所占的空间已均分为 $m$ 份小空间,则空间分布数为 $n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots,n_m$ 的空间分布所拥有的微观状态数为

$$\underset{(\sum_j n_j=N)}{t}(n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots,n_m)=\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_j!\cdots n_m!}$$

请推引下列公式:

1)母函数

$$F(x,N,m)=\sum_{n_j=0}^{\infty}t(n_1,\cdots,n_j,n_m)x^{n_1+\cdots+n_j+\cdots+n_m}=N!e^{mx}$$

2)各个空间分布的总微观状态数

$$\Omega=\frac{1}{2\pi i}\oint x^{-N-1}F(x,N,m)dx=m^N$$

3)母函数

$$F_j(x,N,m)=\frac{1}{\Omega}\sum_{n_j=0}^{\infty}n_jt(n_1,\cdots,n_j,\cdots,n_m)x^{n_1+\cdots+n_j+\cdots+n_m}$$

$$=\frac{N!_{x}e^{mx}}{\Omega}$$

4)第 $j$ 个小空间中分布数的平均为

$$\overline{n_j}=\frac{1}{2\pi i}\oint x^{-N-1}F_j(x,N,m)dx=\frac{N}{m}$$

5)母函数

$$F_{jj}(x,N,m)=\frac{1}{\Omega}\sum_{n_j=0}^{\infty}n_j^2t(n_1,\cdots,n_j,\cdots,n_m)x^{n_1+\cdots+n_j+\cdots+n_m}$$

$$=\frac{N!}{\Omega}x(x+1)e^{mx}$$

6)平均

$$\overline{n_j^2}=\frac{1}{2\pi i}\oint x^{-N-1}F_{jj}(x,N,m)dx=\frac{N(N-1)}{m^2}+\frac{N}{m}$$

7)相对涨落

$$\frac{\overline{(n_j-\overline{n_j})^2}}{\overline{n_j}^2}=\frac{m-1}{N}$$

[提示:(1)棣模弗(De Moivre)定理给出

$$z^n=r^n(\cos n\theta+i\sin n\theta)$$

(2)只要把能量单位取得很小,我们总是可以把 $n_1\varepsilon_1,n_2\varepsilon_2,\cdots$ 等当成整数来看待的.

(3)定义下面三个含有哑变数 $\eta_1,\cdots,\eta_j,\cdots,\eta_m$ 的母函数:

$$F(x,N,m;\eta_1,\cdots,\eta_j,\cdots,\eta_m)=\sum_{n_j=0}^{\infty}t(n_1,\cdots,n_j,\cdots,n_m)x^{n_1\eta_1+\cdots+n_j\eta_j+n_m\eta_m}$$

$$=N!e^{x^{\eta_1}+\cdots+x^{\eta_j}+\cdots+x^{\eta_m}}$$

$$F_j(x,N,m;\eta_1,\cdots,\eta_j,\cdots,\eta_m)=\frac{1}{\Omega}\left[\frac{1}{\ln x}\frac{\partial}{\partial\eta_j}\right]F(x,N,m;\eta_1,\cdots,\eta_j,\cdots,\eta_m)$$

$$=\frac{N!}{\Omega}x^{\eta_j}e^{x^{\eta_1}+\cdots+x^{\eta_j}+\cdots+x^{\eta_m}}$$

$$F_{jj}(x,N,m;\eta_1,\cdots,\eta_j,\cdots,\eta_m)=\frac{1}{\Omega}\left[\frac{1}{\ln x}\cdot\frac{\partial}{\partial\eta_j}\right]^2F(x,N,m;\eta_1,\cdots,\eta_j,\cdots,\eta_m)$$
$$=\frac{N!}{\Omega}x^{\eta_j}(x^{\eta_j}+1)e^{x^{\eta_1}+\cdots+x^{\eta_j}+\cdots+x^{\eta_m}}$$

然后可令哑变数　$\eta_1=\cdots=\eta_j=\cdots=\eta_m=1$.]

[参阅　ter Haar, Elements of Statistical Mechanics(1955), 408 页.]

# 第十一章　不完全气体

我们要讨论的第一个相倚子体系是不完全气体.在这里,不完全气体系指偏离理想状态不远的实际气体.下面我们将对不完全气体先进行粗放的统计处理,然后按照梅逸(Mayer)理论对不完全气体进行认真的处理,并检验粗放处理中所得的结果.粗放处理和梅逸理论都假设,在不完全气体中,分子间的互作用力是分子成对地作用的向心力.而这些处理都着眼于不完全气体的维里(Virial)系数问题.

粗放处理的过程是简单而有启发性的,而且它给出的结果也是正确的,但在过程中引入的两个简化假设却极不合理.有鉴于此,我们在这里也交待了处理过程要复杂得多的梅逸理论的核心.

## §30　不完全气体的粗放统计处理

在粗放处理中,我们将联系不完全气体的第二维里系数和分子间互作用的位能函数,然后对位能函数的形式有所交待和分析.

### 30-1　不完全气体的配分函数及其构型积分

作为一种相倚子体系,不完全气体的配分函数可以按照正则配分函数的定义式

$$\varphi = \sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/kT}$$

给出.为了简单明了,我们不妨考虑单原子气体,并在平动子体系的相空间中表达和求算它的配分函数.在 $\Gamma$-空间中,我们可以给出,不完全气体的配分函数为

$$\varphi = \frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-E(\mathrm{p},\mathrm{q})/kT}\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{dp}_{zN}$$

式中不完全气体的能量函数可展开为

$$E(\mathrm{p},\mathrm{q}) = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}(\mathrm{p}_{x_i}^2 + \mathrm{p}_{y_i}^2 + \mathrm{p}_{z_i}^2) + U(\mathrm{q})$$

在这里,$U(\mathrm{q})$代表不完全气体的位能函数.这个函数概括了分子之间的互作用,它是一个取决于体系的 $3N$ 个位置坐标 $x_1,\cdots,z_N$ 的函数.这样,我们可以给出,不完全气体的配分函数为

$$\varphi = \frac{1}{N!}\left[h^{-3N}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\sum\limits_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}(\mathrm{p}_{x_i}^2+\mathrm{p}_{y_i}^2+\mathrm{p}_{z_i}^2)/kT}\mathrm{dp}_{x1}\cdots\mathrm{dp}z_N\right]\varphi_{\mathrm{K}}$$

$$=\frac{1}{N!}\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\varphi_K=\left[\frac{1}{N!}(Q_{T_r}^*)^N\right]\varphi_K$$

式中因子 $\varphi_K$ 称为构型积分，它的定义式为

$$\varphi_K=\int\cdots\int e^{-U(q)/kT}d\tau_1\cdots d\tau_i\cdots d\tau_N,$$

$$d\tau_i=dx_i dy_i dz_i$$

在处理不完全气体时，求算构型积分是一个关键所在的环节.

为了求算构型积分，我们首先要对不完全气体的位能函数 $U(q)$ 的性质和形式有所分析. 当然，位能函数 $U(q)$ 概括了不完全气体中分子间的相互作用力，从而分析 $U(q)$ 的起点应该是分析分子间的互作用力的性质和形式. 为简化计，我们的分析局限在单原子气体的场合中. 我们假设，分子间的互作用力是分子成对地作用的向心力，换言之，两个分子之间的作用力取决于它们的中心之间的距离，而并不受其他分子的位置所影响. 因此，气体分子间互作用能可以看成一对对分子间的互作用能的总和，而分子 $i$ 和 $j$ 之间的互作用能应该是决定于它们之间距离 $r_{ij}$ 的函数 $u(r_{ij})$. 这样，对整个气体来说，位能函数当为

$$U(q)=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}u(r_{ij})=\sum_{i>j}u(r_{ij})$$

式中 $r_{ij}$ 可以通过分子 $i$ 和 $j$ 的笛卡儿坐标 $x_i,y_i,z_i$ 和 $x_j,y_j,z_j$ 给出如下：

$$r_{ij}=\sqrt{(x_i-x_j)^2+(y_i-y_j)^2+(z_i-z_j)^2}$$

最后，我们可以给出，构型积分为

$$\varphi_K=\int\cdots\int e^{-\sum\limits_{i>j}u(r_{ij})/kT}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

在求算构型积分时，一个关键性的步骤是引入函数

$$f_{ij}=e^{-u(r_{ij})/kT}-1$$

图 30-1 中示出不完全气体中一对分子的互作用给出的函数 $u(r_{ij})$，$e^{-u(r_{ij})/kT}$ 和 $f_{ij}$ 的一般轮廓. 从图中可见，当 $r_{ij}$ 较大时，$u(r_{ij})\to 0$，$e^{-u(r_{ij})/kT}\to 1$，而 $f_{ij}\to 0$. 通过函数 $f_{ij}$，我们可以把构型积分中的被积函数 $e^{-U(q)/kT}$ 展开如下：

$$e^{-U(q)/kT}=\prod_{i>j}(1+f_{ij})=(1+f_{21})\times(1+f_{31})(1+f_{32})(1+f_{41})\cdots\times(1+f_{N,N-1})=1+\sum_{i>j}f_{ij}+\sum_{i>j}\sum_{i'>j'}f_{ij}f_{i'j'}+\cdots$$

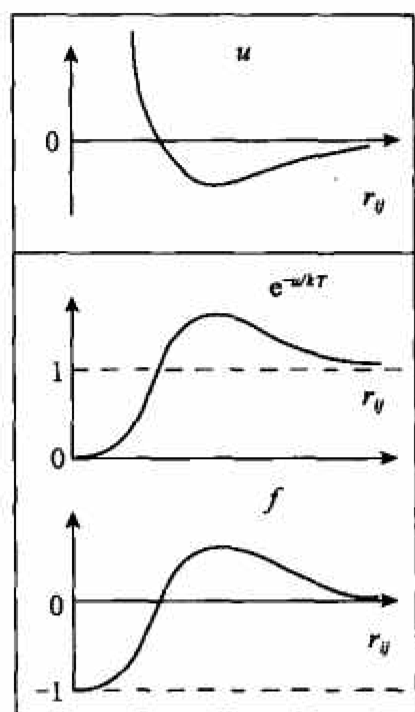



图 30-1　一对分子的互作用给出的函数 $u(r_{ij})$，$e^{-u(r_{ij})/kT}$ 和 $f_{ij}$

从而可以进一步将构型积分展开成一系列积分之和. 这样,构型积分可写成

$$\varphi_K = \int\cdots\int\left(1+\sum_{ij}f_{ij}+\sum_{i>j}\sum_{i'>j'}f_{ij}f_{i'j'}+\cdots\right)d\tau_1\cdots d\tau_N$$

从式中可见,在完全气体的场合下,即当 $f_{ij}=0$ 时,构型积分给出

$$\varphi_K = \int\cdots\int(1)\,d\tau_1\cdots d\tau_N = V^N$$

这个结果是合理的. 下面我们将根据上面的展开式,对构型积分进行粗约的求算,并通过所得结果去联系不完全气体的状态方程.

### 30-2 不完全气体的第二维里系数

取得不完全气体配分函数的关键在于求算它的构型积分,而认真求算构型积分是一个相当困难而繁复的工作. 我们在这里要采取一个简化构型积分的措施,然后再来进行求算. 在构型积分的展开式中,我们要是能在被积函数中只保留 $\left(1+\sum_{i>j}f_{ij}\right)$,并将其余各项都略去不计时,求算起来就简单得多了. 这样,构型积分可以简化成

$$\varphi_K = \int\cdots\int\left(1+\sum_{i>j}f_{ij}\right)d\tau_1\cdots d\tau_N$$

说句实话,这样的简化假设虽然可以顺利地导致正确的结果,但简化的根据毕竟是不足的. 略去的项很多,而其总值是大是小却没有分析.

在简化以后的构型积分中,被积函数中的 $\sum_{ij}f_{ij}$ 应该包含 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 个项,而每一个项对构型积分的贡献都应该是相同的. 例如,项 $f_{21}$ 和 $f_{31}$ 对构型积分的贡献各为

$$\begin{aligned}\int\underset{(V)}{\cdots}\int f_{21}\,d\tau_1\cdots d\tau_N &= \int\underset{(V)}{\cdots}\int d\tau_3\cdots d\tau_N\left[\iint_{(V)} f_{21}\,d\tau_1\,d\tau_2\right]\\ &= V^{N-2}\left[\iint_{(V)} f_{21}\,d\tau_1\,d\tau_2\right]\\ &= V^{N-2}\left[\int_{(V)} d\tau_2\int_{(V)} f(r_{21})\,d\tau_1\right]\\ &= V^{N-1}\left[\int_{(V)} f(r)\,d\tau\right]\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}\int\underset{(V)}{\cdots}\int f_{31}\,d\tau_1\cdots d\tau_N &= \int\underset{(V)}{\cdots}\int d\tau_2\,d\tau_4\cdots d\tau_N\left[\iint_{(V)} f_{31}\,d\tau_1\,d\tau_3\right]\\ &= V^{N-1}\left[\int_{(V)} f(r)\,d\tau\right]\end{aligned}$$

从而是相等的.上式中函数 $f_{21}$,$f_{31}$,$f(r_{21})$,$f(r_{31})$和 $f(r)$等都具有相同的形式,并都如图 30-1 中所示.

现在我们还须要对上面的二重积分

$$\iint_{(V)} f(r_{21})\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 = \int_{(V)} \mathrm{d}\tau_2 \int_{(V)} f(r_{21})\mathrm{d}\tau_1 = V\int_{(V)} f(r)\mathrm{d}\tau$$

有所推敲.前面已经指出,当 $r$ 较大时,函数 $f(r)$趋于零.因此,对这个二重积分和下面定义的定积分

$$\beta_1 = \int_{\text{整个空间}} f(r)\mathrm{d}\tau = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty} f(r)r^2\mathrm{d}r$$

$$= \int_0^{\infty} 4\pi r^2 f(r)\mathrm{d}r$$

真要有所贡献,一定要在分子 1 和 2 比较接近和 $r_{21}$或 $r$ 较小的时候.这样,我们可以不难论证,下面两个积分范围不同的定积分实际上是相等的:

$$\int_{(V)} f(r)\mathrm{d}\tau \doteq \beta_1 = \int_{\text{整个空间}} f(r)\mathrm{d}\tau$$

在左方的定积分中,我们把分子 1 局限在体积为 $V$ 的容器中,而在右方的定积分中,我们并不对分子 1 的可能位置加以限制.那么,这样的定积分等式会不会有问题呢?我们可以参阅图 30-2,它示意出分子对 1-2 在容器中的两种处境.就处境(甲)来说,分子 2 在容器的深处,分子 1 可以有充分的余地周旋在分子 2 的周围,从它给出积分 $\beta_1$ 来说,容器壁实际上没有对它提供任何有效的限制.因此,对这样的处境中的分子对来说,上面的等式显然是没有问题的.但在处境(乙)中,分子 2 接近器壁,情况已经不同,上面对积分 $\beta_1$ 的演化也已并不适用.但只要我们考虑的是偏离理想状态不多的不完全气体,气体的密度$\left(\dfrac{N}{V}\right)$就不会太大,表面的效应也不会突出,而在上面两种处境中,超主导作用的一定是处境(甲).这样,我们明确了定积分 $\beta_1$ 的适用范围.根据上面对积分 $\beta_1$ 的演化结果,这个定积分显然是一个取决于温度而与容器体积无关的函数,即

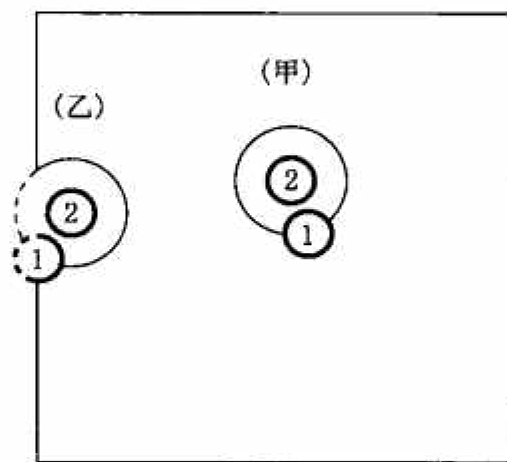


图 30-2　分子对 1-2 在气体容器中的两种处境:(甲)分子 2 在容器深处;(乙)分子 2 接近器壁

$$\beta_1 = \beta_1(T)$$

明确这一点的意义将在下面的讨论中越来越清楚.

根据上面的结果,简化后的构型积分当为

$$\begin{aligned}\varphi_K &= \int\cdots\int(1+\sum_{i>j}f_{ij})\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\\&=\int\cdots\int\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N+\frac{1}{2}N(N-1)V^{N-1}\int f(r)\mathrm{d}\tau\\&=V^N\left[1+\frac{1}{2}N(N-1)\beta_1\cdot\frac{1}{V}\right]\\&=V^N\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{V}\right)\beta_1\right]\end{aligned}$$

这样，不完全气体的配分函数当为

$$\varphi=\left[\frac{1}{N!}(Q_{\mathrm{Tr}}^*)^N\right]\varphi_K=\left[\frac{1}{N!}Q_{\mathrm{Tr}}^N\right]\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{V}\right)\beta_1\right]$$

根据第十章的§27中为正则系综给出的公式 $F=-kT\ln\varphi$，我们可以得出，不完全气体的自由能函数为

$$F=-kT\ln\left\{\left(\frac{1}{N!}Q_{\mathrm{Tr}}^N\right)\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{V}\right)\beta_1\right]\right\}$$

在这里，我们需要引入一个以后将被认为极不合理的假设：

$$\left|\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{V}\right)\beta_1\right|\ll 1$$

这样，我们可以得出

$$\ln\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{V}\right)\beta_1\right]\doteq\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{V}\right)\beta_1$$

从而可以进一步给出

$$F=NkT\left[\ln\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\beta_1\right]$$

最后，我们可以根据热力学公式 $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ 给出，不完全气体的压力为

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1-\frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\beta_1\right]$$

以后我们将看到，在严密的梅逸理论中，也的确得出这个适用于偏离理想状态不多的不完全气体的近似公式. 但这里的推引却依靠了两个并不合理的简化假设，它之所以得出了正确的结果，主要由于这两个简化引起的误差互相抵消所致.

上面的结果令人想起不完全气体状态方程的维里形式

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^2}+\cdots\right]$$

式中的系数 $B(T)$，$C(T)$ 等各称为第二维里系数，第三维里系数，等等. 对偏离理想状况不多的不完全气体来说，第二维里系数以下的系数可以不必考虑. 这样，我们可以给出

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{B(T)}{V}\right]$$

而与上面的结果对比后，我们可以得出，第二维里系数为

$$B(T)=-\frac{1}{2}N\beta_1(T)=-2\pi N\int_0^{\infty}\left[e^{-u(r)/kT}-1\right]r^2\mathrm{d}r$$

因此，统计理论已为我们开辟了求算维里系数的途径. 在严格处理不完全气体的梅逸理论中，我们将看到，维里方程中的每一个系数都可通过与 $\beta_1$ 相仿的一系列积分表达出来. 当然求算维里系数，就得求算像 $\beta_1$ 这样的积分，而求算这样的积分首先需要掌握分子间互作用的位能函数 $u(r)$的形式.

不完全气体的维里系数也可在实验中予以测定. 这样，与其说，统计理论是为求算维里系数开辟了途径，还不如说，它是为验证和掌握分子间互作用的位能函数开辟了有效的途径.

### 30-3　分子间互作用的位能函数

大家都知道，完全气体的状态方程为

$$PV=NkT$$

而不完全气体的范德华方程为

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NkT$$

式中 $a$ 和 $b$ 分别为修正气体分子间引力和分子体积的参数. 现在我们要来分析一下，这些参数究竟代表什么？而范德华气体中分子间作用的位能函数究竟具有怎样的形式？

首先我们可以在$\frac{Nb}{V}\ll 1$ 的条件下设法将范德华方程演化如下：

$$\begin{aligned}P+\frac{N^2a}{V^2}&=NkT\cdot\left(\frac{1}{V-Nb}\right)\\&=\frac{NkT}{V}\cdot\left(1-\frac{Nb}{V}\right)^{-1}\\&=\frac{NkT}{V}\left[1+\left(\frac{Nb}{V}\right)+\left(\frac{Nb}{V}\right)^2+\cdots\right]\\&\doteq\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{Nb}{V}\right]\end{aligned}$$

这里我们也只考虑到第二维里系数. 然后把它纳入下面的维里形式中：

$$\begin{aligned}P&=\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{N}{V}\left(b-\frac{a}{kT}\right)+\cdots\right]\\&\doteq\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{N}{V}\left(b-\frac{a}{kT}\right)\right]\end{aligned}$$

这个方程与前面得出的结果

$$P = \frac{NkT}{V}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\beta_1\right]$$

对比后给出

$$-\frac{1}{2}\beta_1 = b - \frac{a}{kT}$$

式中

$$\beta_1 = \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right]dr$$

从这些关系中，我们不难觉察，范德华气体中分子间的位能函数 $n(r)$ 应该具备这样的轮廓：它应该在 $r$ 的某一段区间内很大，而在 $r$ 的其他区间内又比较小. 很可能在 $r=0\to r_0$ 的区间内，$u(r)\to\infty$ 和 $f(r)\to -1$. 这样，在 $-\frac{1}{2}\beta_1$ 中当给出不依赖于温度的部分($b$)如下：

$$-\frac{1}{2}\int_0^{r_0} 4\pi r^2 f(r)\,dr = -\frac{1}{2}\int_0^{r_0} 4\pi r^2(-1)\,dr = \int_0^{r_0} 2\pi r^2\,dr = b$$

而在 $r$ 的其他区间内，$u(r)\ll kT$ 或

$$f(r) = e^{-\mu(r)/kT} - 1 \doteq -\frac{u(r)}{kT},$$

从而给出依赖于温度的部分$\left(-\frac{a}{kT}\right)$如下：

$$-\frac{1}{2}\int_{r_0}^\infty 4\pi r^2 f(r)\,dr = -\frac{1}{2}\int_{r_0}^\infty 4\pi r^2\left\{-\left[\frac{u(r)}{kT}\right]\right\}dr$$

$$= \frac{1}{kT}\int_{r_0}^\infty 2\pi r^2 u(r)\,dr = -\frac{a}{kT}$$

与图 30-1 对比起来，这样的轮廓也还合理. 图 30-3 示出一个符合范德华气体要求的位能函数. 这个位能函数的解析形式为

$$r=0\to r_0,\qquad u(r)\to\infty$$

$$r=r_0\to\infty\qquad u(r) = -u_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^m$$

式中 $-u_0$ 显为位能函数的最低值，即 $u(r_0)=-u_0$. 而在 $r=0\to r_0$ 的范围内，范德华气体分子显得是直径为 $r_0$ 的坚硬圆球. 在图 30-3 中，我们采纳了指数 $m=6$ 的合理假设. 根据量子理论的分析，分子间色散力等当使分子的位能随 $-\frac{1}{r^6}$ 而递变.

根据图 30-3 中的位能函数，我们可以求算 $\beta_1$ 积分如下：

$$\beta_1 = \int_0^\infty 4\pi r^2\left[e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right]dr$$

$$=\int_0^{r_0}4\pi r^2(-1)\mathrm{d}r+\int_{r_0}^{\infty}4\pi r^2\left[\frac{u_0}{kT}\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]\mathrm{d}r$$

$$=-\frac{4}{3}\pi r_0^3+\frac{4\pi u_0 r_0^6}{kT}\int_{r_0}^{\infty}\frac{1}{r^4}\mathrm{d}r$$

$$=-\frac{4}{3}\pi r_0^3+\frac{4}{3}\pi u_0 r_0^3/kT$$

现在考虑一个半径为$\frac{1}{2}r_0$ 的圆球分子，如图 30-3 中所示，它的体积为

$$v_0=\frac{4}{3}\pi\left(\frac{r_0}{2}\right)^3=\frac{\pi}{6}r_0^3$$

式中 $v_0$ 是范德华气体分子的体积. 这样，积分 $\beta_1$ 可给成

$$\beta_1=-8v_0+8v_0\left(\frac{u_0}{kT}\right)$$

根据前面从范德华方程中得出的关系

$$-\frac{1}{2}\beta_1=b-\frac{a}{kT}$$

当可不难鉴定范德华方程中的分子参数 $a$ 和 $b$ 如下：

$$b=4v_0$$

$$a=4v_0u_0$$

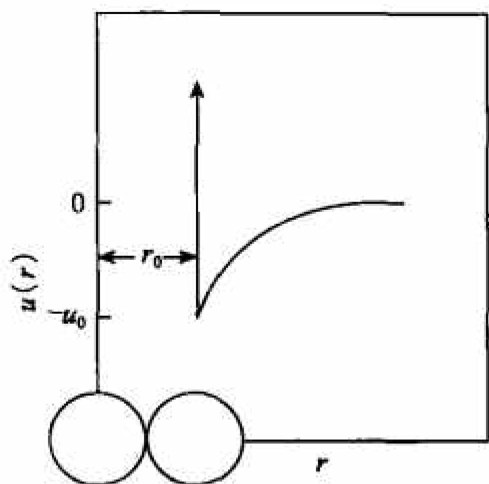



图 30-3 范德华气体中分子间互作用的位能函数

这个结果的意义是自明的. 而范德华气体的第二维里系数

$$B(T)=N\left(b-\frac{a}{kT}\right)$$

在温度

$$T_B=\frac{a}{kb}=\frac{u_0}{k}$$

时，将从低温区的负值变为高温区的正值，而温度 $T_B$ 称为范德华气体的玻意耳(Boyle)点.

从上面的鉴定结果可见，积分 $\beta_1$ 的绝对值 $|\beta_1|$ 具有分子体积的数量级，即 $|\beta_1|=O(v_0)$. 这样，$N_O|\beta_1|$ 当具有液体的克分子体积的数量级，而液体的克分子体积一般约为不完全气体的克分子体积的千分之一. 最后，我们可以为一克分子不完全气体得出

$$\frac{1}{2}\left(\frac{N_O^2}{\tilde{V}}\right)|\beta_1|=\frac{1}{2}N_O\left(\frac{N_O|\beta_1|}{V}\right)\simeq10^{20}$$

这个结果说明，前面在推引不完全气体的自由能函数和压力公式时所作的那个假

设显然是一个极不合理的假设.

从图 30-3 中可见,对范德华气体中分子间互作用的位能函数来说,当 $r>r_0$ 时,分子间没有什么推斥力,而当分子之间的距离缩短至 $r_0$ 时,$u(r)\to\infty$,即相当于在两个坚硬的圆球之间发生了碰撞.看来,这样的位能函数,至少在 $r$ 很小的区间内毕竟不是十分符合实际情况的.分子间互作用位能函数的比较妥善形式应该是一个双倒幂函数:

$$u(r)=\frac{C}{r^n}-\frac{D}{r^m}$$

列纳德(Lennard)和琼斯(Jones)[①]曾根据这样的位能函数求算气体的第二维里系数如下:

$$B(T)=-2\pi N\int_0^\infty[e^{-u(r)/kT}-1]r^2\mathrm{d}r=B(T,C,D,n,m)$$

所得结果可与若干气体的第二维里系数 $B(T)$ 的实验值进行对比,就可为上面的位能函数设法选取适当的指数 $n,m$ 和参数 $C,D$.对多数简单气体来说,位能函数当采取下列形式:

$$u(r)=\frac{C}{r^{12}}-\frac{D}{r^6}$$

这个位能函数一般称为列纳德-琼斯位能函数或(6—12)位能函数,它也可纳入下列形式:

$$u(r)=u_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]$$

表 30-1 给出若干简单气体的 $r_0$ 和 $u_0$ 值.

**表 30-1 若干简单气体的 $r_0$ 和 $u_0$ 值**

| 气 体 | $r_0$ | $T_B=\frac{u_0}{k}$ |
|---|---|---|
| He | 2.95 | 6.03°K |
| Ne | 3.08 | 35.7 |
| A | 3.83 | 120.0 |
| $H_2$ | 3.28 | 31.0 |
| $N_2$ | 4.17 | 96.7 |

近年来量子理论进一步指出,作为分子间互作用的位能函数,(6—12)位能函数也还不及下列改进的白金汉(Buckingham)函数或(6—exp)函数来得合理:

$$u(r)=\frac{u_0}{1-\left(\frac{6}{\alpha}\right)}\left[\left(\frac{6}{\alpha}\right)e^{\alpha\left(1-\frac{r}{r_0}\right)}-\left(\frac{r}{r_0}\right)^6\right]$$

① Lennard-Jones, *Proc. Roy, Soc.*, **A106**, 463(1924); *Physica*, **4**, 941(1937).

但当前应用较广的仍为形式比较简单的列纳德-琼斯位能函数.

## §31 不完全气体的梅逸理论

下面将交待梅逸理论处理不完全气体的方法和过程[①]. 主要目的在于检验前面粗放处理中所得的第二维里系数公式,而这个理论中所采取的一些手法也是值得我们见识和观摩的.

### 31-1 集团排列、集团组合和集团分布

不完全气体的构型积分给出

$$\varphi_K = \int\cdots\int[1+\sum_{i>j}f_{ij}+\sum_{i>j}\sum_{i'>j'}f_{ij}f_{i'j'}+\cdots]\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N$$

求算这个积分是取得不完全气体配分函数的一个关键.但求算这个积分是十分复杂的,下面我们只拟从这个积分中整理出一些头绪而已.

为了说明得简单和具体,我们不妨先考虑一个由三个分子组成的体系.这样,构型积分中的被积函数当为

$$\begin{aligned}\mathrm{e}^{-U(q)/kT} &= (1+f_{2,1})(1+f_{3,2})(1+f_{3,1})\\ &= 1+(f_{2,1}+f_{3,2}+f_{3,1})+(f_{2,1}f_{3,2}+f_{2,1}f_{3,1}\\ &\quad +f_{3,2}f_{3,1})+f_{2,1}f_{3,2}f_{3,1}\end{aligned}$$

这个函数包含的项数当为

$$2^{\frac{1}{2}\times 3\times(3-1)}=8$$

而其中每一项都与图 31-1 中的一个模型相对应.在每个模型中,三个编了号的球代表三个分子,而每一个因子 $f_{ij}$ 相当于一个连接球 $i$ 和 $j$ 的棒,等等,我们可以在图中看到,有独个的分子,有两个连在一起的分子,也有三个连接在一起的分子.而这样连接起来的分子各称为单分子集团、双分子集团和三分子集团、等等.

为了便于对构型积分和其中的被积函数的头绪有所整理,我们在这里先来明确体系的集团排列、集团组合和集团分布第三个概念.

在图 31-1 中,构型积分中被积函数的每一个项相当于体系的一个集团排列,八个项相当于八个集团排列.不论对多少个分子组成的体系来说,我们在原则上总是可以把它的全部集团排列找出来,而有多少个集团排列,这个体系的构型积分的被积函数中就会有多少个相应的项.

从图中可见,上述体系的八个集团排列可以归并为三种情况,即 $A$,$B$ 和 $C$.这样的三种情况代表三个不同的集团分布.区别各个集团分布的是集团排列中单分

① Mayer and Mayer, Statistical Mechanics(1940), 263, 277—294.

子集团、双分子集团和三分子集团的数目 $m_1$,$m_2$ 和 $m_3$,而这一套数目称为集团分布数. 从图中可见,集团分布 $A$,$B$ 和 $C$ 的集团分布数是不同的.

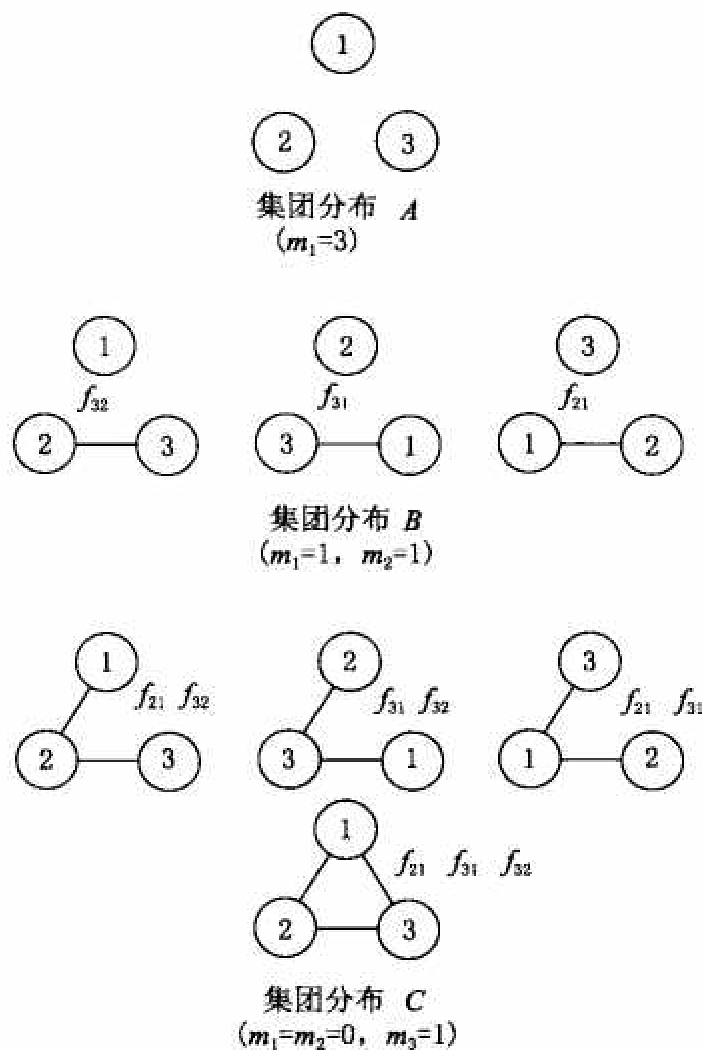



图 31-1 三分子体系的八个集团排列和三个集团分布

在集团排列和集团分布之间,我们还需要明确一下集团组合的概念. 为此,我们先要定义下列集团函数:

$$S_1=1,\qquad S_2=1,\qquad S_3=1,\cdots$$
$$S_{1,2}=f_{2,1},\qquad S_{2,3}=f_{3,2},\qquad S_{1,3}=f_{3,1},\cdots$$
$$S_{1,2,3}=f_{2,1}f_{3,2}+f_{2,1}f_{3,1}+f_{3,2}f_{3,1}+f_{2,1}f_{3,2}f_{3,1},\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

以上是单分子集团、双分子集团和三分子集团的集团函数. 同理也可定义四分子集团的集团函数,等等. 这样,下面的五个 $S$ 乘积代表三分子体系的五个集团组合:

$$S_1S_2S_3=1 \tag{A}$$

$$\left.\begin{aligned}S_{1,2}S_3&=f_{2,1}\\S_1S_{2,3}&=f_{3,2}\\S_2S_{1,3}&=f_{3,1}\end{aligned}\right\} \tag{B}$$

$$S_{1,2,3}=f_{2,1}f_{3,2}+f_{2,1}f_{3,1}+f_{3,2}f_{3,1}+f_{2,1}f_{3,2}f_{3,1} \tag{C}$$

这五个集团组合包括了八大集团排列,同时也分别隶属于三个集团分布. 区别各个集团组合的,是它们的 S 乘积. 为了进一步明确集团组合等概念,我们可以参阅图

31-2 中示出一个九分子体系的若干集团排列. 它们都隶属于分布数为 $m_1=3, m_2=0$ 和 $m_3=2$ 的集团分布中. 与集团排列(甲),(乙),(丙),(丁)和(戊)相应的项各为

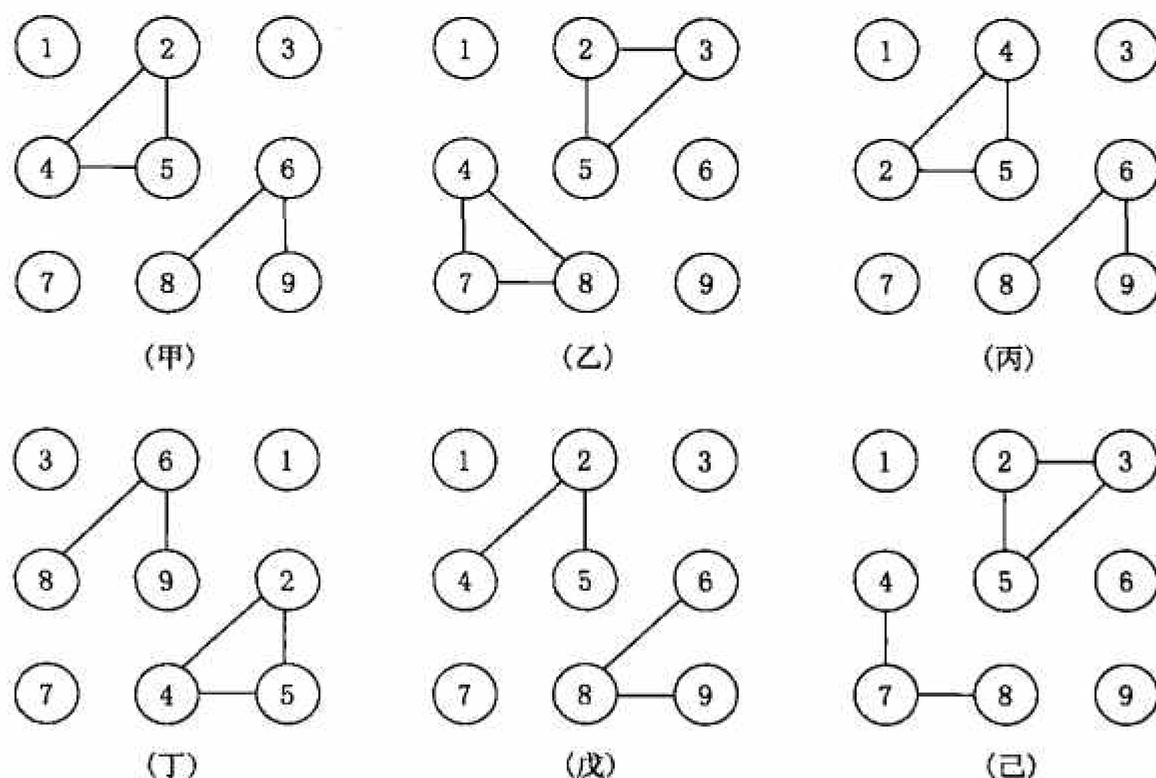


图 31-2　九分子体系的某三个集团排列及其所隶属的两个集团组合

$$(甲)f_{4,2}f_{5,2}f_{5,4}f_{8,6}f_{9,6}$$
$$(乙)f_{5,2}f_{5,3}f_{3,2}f_{7,4}f_{8,4}f_{8,7}$$
$$(丙)f_{4,2}f_{5,2}f_{5,4}f_{8,6}f_{9,6}$$
$$(丁)f_{8,6}f_{9,6}f_{4,2}f_{5,2}f_{5,4}$$
$$(戊)f_{4,2}f_{5,2}f_{8,6}f_{9,8}$$
$$(己)f_{5,2}f_{5,3}f_{3,2}f_{7,4}f_{8,7}$$

(甲),(丙)和(丁)实际上是同一个集团排列. 集团排列(甲)(丙)(丁)和(戊)所隶属的集团组合都是

$$S_1S_3S_7S_{2,4,5}S_{6,8,9}$$

集团排列(乙)和(己)所隶属的集团组合则都为

$$S_1S_6S_9S_{2,3,5}S_{4,7,8}$$

以后我们还要回来利用图 31-2 和上面的结果.

## 31-2　构型积分和集团积分

现在我们可以推算一下,图 31-2 中的集团分布可以包含几个集团组合. 这个问题相当于将九个编了号的球分配在五个箱子中. 这五个箱子中有三个是只放一个球的,其他两个是要放三个球的,而箱子都不编号. 在箱子内部,球的排列也不考虑. 例如,下列放法只能算一种集团组合:

| ① | ③ | ⑦ | ② ④ ⑤ | ⑥ ⑧ ⑨ | (甲)和(戊) |
|---|---|---|---|---|---|
| ③ | ① | ⑦ | ⑥ ⑧ ⑨ | ② ④ ⑤ | (丁) |
| ① | ③ | ⑦ | ④ ② ⑤ | ⑥ ⑧ ⑨ | (丙) |

而下面的放法倒算是一种新的集团组合：

| ① | ⑥ | ⑨ | ② ③ ⑤ | ④ ⑦ ⑧ | (乙)和(己) |
|---|---|---|---|---|---|

根据排列组合的代数方法，我们不难为上述问题给出下列答案：

$$\frac{9!}{(1!)^3(3!)^2 3!\ 2!}=840$$

其中 9! 代表九个不同的球排成一列的可能方式的数目，而分母中的因子$(1!)^3$ $(3!)^2$ 修正了箱子内部球的排列数，而因子 3! 2! 则表达了箱子并不编号的要求. 上面的结果给出，对一个九分子体系来说，集团分布数为 $m_1=3$，$m_2=0$ 和$m_3=2$ 的集团分布所拥有的集团组合数是

$$\frac{9!}{(1!)^3(2!)^0(3!)^2 3!\ 0!\ 2!}$$

现在可以把这个结果推广如下：对一个 $N$ 分子体系来说，集团分布数为 $m_1$，$m_2$，…，$m_l$，…的集团分布所拥有的集团组合数应该是

$$\frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l}\, m_l!}$$

以后，我们当再回来利用这个结果.

现在我们又要回来考虑前面的构型积分. 构型积分渊源于不完全气体的配分函数

$$\varphi=\frac{1}{N!}\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\varphi_K$$

由此可见，修正离域子不可分辨性的因子$\frac{1}{N!}$已经括在构型积分之外，从而在求算构型积分时，我们应该把 $N$ 个分子看成是可以分辨的或编了号的分子.

在构型积分的公式中，被积函数的每一项代表一个集团排列. 而前面既已把一个个集团排列归并为一个个集团组合，一个个集团组合又归并为一个个集团分布. 那么，被积函数中的一个个项也可进行相应的归并. 例如，在前面的体系中，集团组合

$$S_1 S_3 S_7 S_{2,4,5} S_{6,8,9}$$

归并了 1×1×1×4×4=16 个集团排列，从而在被积函数中归并了十六个项. 集团组合

$$S_1 S_6 S_9 S_{2,3,5} S_{4,7,8}$$

也归并了十六个集团排列和相应的项. 而在它们的集团分布中，840 个集团组合一

共归并的项数为

$$\frac{9!}{(1!)^3(3!)^2 3!\ 2!}\times 16=840\times 16=13\ 440$$

这个体系还有一系列其他的集团分布，而这只是一个九分子体系. 因此，求算构型积分的复杂性，是不难想见的. 但通过集团排列、集团组合和集团分布的概念，被积函数.

$$1+\sum_{i>j}f_{ij}+\sum_{i>j}\sum_{i'>j'}f_{ij}f_{i'j'}+\cdots$$

的头绪已经清楚了.

在这里，我们可以引入一个很有意义的论断. 这个论断指出，在体系的一个集团分布中，各个集团组合当对构型积分作出相同的贡献. 例如，在前面的体系中，集团组合

$$\mathrm{S}_1\mathrm{S}_3\mathrm{S}_7\mathrm{S}_{2,4,5}\mathrm{S}_{6,8,9}$$

对构型积分作出的贡献为

$$I(1,3,7,245,689)=\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_1\mathrm{S}_3\mathrm{S}_7\mathrm{S}_{2,4,5}\mathrm{S}_{6,8,9}\,\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_9$$

而同一个集团分布的另一个集团组合

$$\mathrm{S}_1\mathrm{S}_6\mathrm{S}_9\mathrm{S}_{2,3,5}\mathrm{S}_{4,7,8}$$

对构型积分所作的贡献为

$$I(1,6,9,235,478)=\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_1\mathrm{S}_6\mathrm{S}_9\mathrm{S}_{2,3,5}\mathrm{S}_{4,7,8}\,\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_9$$

根据前面给出的集团函数的定义，我们当不难论证下列等式：

$$\int \mathrm{S}_1\mathrm{d}\tau_1=\int \mathrm{S}_3\mathrm{d}\tau_3=\int \mathrm{S}_7\mathrm{d}\tau_7=\int \mathrm{S}_6\mathrm{d}\tau_6=\int \mathrm{S}_9\mathrm{d}\tau_9$$

$$\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_{2,4,5}\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_4\mathrm{d}\tau_5=\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_{6,8,9}\mathrm{d}\tau_6\mathrm{d}\tau_8\mathrm{d}\tau_9$$

$$=\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_{2,3,5}\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_3\mathrm{d}\tau_5=\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_{4,7,8}\mathrm{d}\tau_4\mathrm{d}\tau_7\mathrm{d}\tau_8$$

从而上面两个属于同一个集团分布的集团组合对构型积分的贡献应该都等于

$$I=\left[\int \mathrm{S}_1\mathrm{d}\tau_1\right]^3\left[\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_{1,2,3}\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_3\right]^2$$

现在我们要及时按照集团函数定义集团积分如下：

$$b_1=\frac{1}{1!V}\int \mathrm{S}_1\mathrm{d}\tau_1=1$$

$$b_2=\frac{1}{2!V}\int\!\!\int \mathrm{S}_{1,2}\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$b_3=\frac{1}{3!V}\int\!\!\int\!\!\int \mathrm{S}_{1,2,3}\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_3$$

……………………………………

$$b_l = \frac{1}{l!V}\int\cdots\int S_{1,2,\cdots,l}\,d\tau_1\cdots d\tau_l$$

……………………………………

式中 $V$ 为气体的体积. 不难论证,这些集团积分都是温度的函数,即 $b_l=b_l(T)$,而它们在气体密度不太大时,当与气体的体积无关. 对九分子体系的上述两个集团组合来说,它们对构型积分的贡献可以写成

$$I=\left[\int S_1\,d\tau_1\right]^3\left[\iiint S_{1,2,3}\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\right]^2$$
$$=[1!Vb_1]^3[3!Vb_3]^2$$

现在我们可将上面的结果推广如下:在一个集团分布数为 $m_1, m_2, \cdots, m_l, \cdots$ 的集团分布中,每一个集团组合对构型积分的贡献为

$$I=[1!Vb_1]^{m_1}[2!Vb_2]^{m_2}\cdots[l!Vb]^{m_l}\cdots$$
$$=\prod_l (l!Vb_l)^{m_l}$$

而根据前面得出的公式,这个集团分布拥有的集团组合数为

$$\frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!}$$

则这个集团分布对构型积分的贡献为

$$\frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!}\times\prod_l (l!Vb_l)^{m_l}=N!\prod_l\frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

对这个气体来说,每个集团分布的分布数都应满足分子数守恒的条件

$$\sum_l l m_l = N$$

因此,这个气体的构型积分最后可表达成

$$\varphi_K = N!\sum\prod_l\frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$
$$\{\sum l m_l = N\}$$
$$= N!\sum\frac{1}{\prod_l m_l!}\prod_l (Vb_l)^{m_l}$$
$$\{\sum l m_l = N\}$$

式中 $b_l$ 为 $l$ 分子集团的集团积分. 从式中可见,构型积分已经通过集团积分 $b_l$ 表达出来了.

## 31-3 集团积分和不可约积分

单分子集团的集团积分为

$$b_1 = \frac{1}{1!V}\int S_1 d\tau_1 = 1$$

不难论证，双分子集团的集团积分可以演化如下：

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2!V}\iint S_{1,2} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2!V}\iint f_{2,1} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2!V}\int d\tau_1 \int f(r_2) d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2}\int f(r) d\tau = \frac{1}{2}\beta_1 \end{aligned}$$

式中 $f_{2,1}$，$f(r_2)$和 $f(r)$的函数形式都是相同的，约如图 30-1(甲)中所示. 在 § 30 中已经论述，这样的演化要在$\left(\frac{N}{V}\right)$较小的条件下才是适当的.

三分子集团的集团积分为

$$\begin{aligned} b_3 &= \frac{1}{3!V}\iiint S_{1,2,3} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\ &= \frac{1}{3!V}\iiint (f_{2,1}f_{3,2} + f_{2,1}f_{3,1} + f_{3,2}f_{3,1} + f_{2,1}f_{3,2}f_{3,1}) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \end{aligned}$$

不难论证，上式中前三项的积分结果是相同的，即

$$\iiint f_{2,1}f_{3,2} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \iiint f_{2,1}f_{3,1} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \iiint f_{3,2}f_{3,1} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3$$

而这三个积分的结果可演化如下：

$$\iiint f_{2,1}f_{3,2} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \int d\tau_2 \int f(r_1) d\tau_1 \int f(r_3) d\tau_3 = V\beta_1^2$$

在前式中最后一项 $f_{2,1}f_{3,2}f_{3,1}$ 的积分结果已经不能演化成双分子集团的积分 $\beta_1$ 的函数了，从而可以定义一个称为不可约积分的 $\beta_2$ 如下：

$$\iiint f_{2,1}f_{3,2}f_{3,1} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \doteq 2!V\beta_2$$

这样，三分子集团的集团积分可通过两个不可约积分 $\beta_1$ 和 $\beta_2$ 表达如下：

$$b_3 = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2$$

从上可见，三分子集团 $f_{2,1}f_{3,2}$等给出的积分可以演化成双分子集团的积分 $\beta_1$ 的函数. 而三分子集团 $f_{21}f_{32}f_{31}$ 给出的积分却不能演化成双分子集团的积分 $\beta_1$ 的函数. 这样的三分子集团给出的积分是不可约的，从而可以称为不可约的三分子集

团. 在图 31-1 中当可不难觉察，这个不可约的三分子集团的特点在于它的每个分子都与一个以上的分子相连结，从而给出的积分就不可约了. 一个 $l$ 分子集团积分 $b_l$ 也可以通过一系列有关的不可约积分表达出来，但我们不拟在这里详加介绍.

## 31-4 不完全气体的状态方程和热力学函数

前面给出，不完全气体的正则系综配分函数为

$$\varphi(T,V,N)=\sum_{\{\sum_l lm_l=N\}}\frac{1}{\prod_l m_l!}\prod_l\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}l}Vb_l\right]^{m_l}$$

$$=\sum_{\{\sum_l lm_l=N\}}\frac{1}{\prod_l m_l!}\prod_l(Vq_l)^{m_l}$$

式中

$$q_l=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}l}b_l=(Q_{Tr}^*)^l b_l$$

它的巨配分函数为

$$\Xi(T,V,\mu)=\sum_N\varphi(T,V,N)e^{\frac{N\mu}{kT}}$$

$$=\sum_N\sum_{\{\sum_l lm_l=N\}}\left[\frac{1}{\prod_l m_l!}\prod_l(Vq_l)^{m_l}\right]e^{\frac{N\mu}{kT}}$$

$$=\sum_N\sum_{\{\sum_l lm_l=N\}}\prod_l\frac{(Vq_l e^{\frac{\mu l}{kT}})^{m_l}}{m_l!}$$

$$=\prod_l\sum_{m_l=0}^{\infty}\frac{(Vq_l e^{\frac{\mu l}{kT}})^{m_l}}{m_l!}$$

$$=\prod_l\exp[Vq_l e^{\mu l/kT}]$$

$$=\exp[\sum_l(Vq_l e^{\mu l/kT})]$$

根据巨正则系综公式，我们可以进一步给出

$$PV=kT\ln\Xi(T,V,\mu)=kT\sum_l Vq_l e^{\frac{\mu l}{kT}}$$

$$P=kT\sum_l q_l(e^{\frac{\mu}{kT}})^l$$

并给出

$$N=kT\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

$$=kT\sum_l[Vq_l(e^{\frac{\mu}{kT}})^l]\left(\frac{l}{kT}\right)$$

$$= \sum_l l\left[V\mathrm{q}_l\left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^l\right]$$

这个结果与分子数守恒条件 $N = \sum_l m_l l$ 对比后给出

$$m_l = V\mathrm{q}_l\left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^l$$

从前面的公式中，我们还可得出

$$\frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \sum_l l\mathrm{q}_l\lambda^l = \mathrm{q}_1\lambda + 2\mathrm{q}_2\lambda^2 + 3q_3\lambda^3 + \cdots$$

式中 $v$ 为每个气体分子所摊到的体积，$\mathrm{q}_1, 2\mathrm{q}_2, 3\mathrm{q}_3, \cdots$ 是不随气体体积递变的系数，而参数 $\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}$. 从式中不难窥见，当 $\left(\frac{1}{v}\right) \to 0$ 时，$\lambda Q^*_{\mathrm{Tr}} \to \frac{1}{v}$. 这个情况意味着，参数 $\lambda$ 若被展开成 $v$ 的幂级数时，应该只包含 $v$ 的倒幂项，即

$$\lambda = \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \frac{a_3}{v_3} + \frac{a_4}{v^4} + \cdots$$

现在将这个展开式代入上面的 $\left(\frac{1}{v}\right)$ 公式中，得出

$$\mathrm{q}_1\left(\frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \cdots\right) + 2\mathrm{q}_2\left(\frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \cdots\right)^2 + \cdots - \left(\frac{1}{v}\right) = 0$$

或

$$(a_1 q_1 - 1)\frac{1}{v} + (a_2\mathrm{q}_1 + 2a_1^2\mathrm{q}_2)\frac{1}{v^2}$$

$$+ (a_3\mathrm{q}_3 + 4a_1 a_2\mathrm{q}_2 + 3a_1^3\mathrm{q}_3)\frac{1}{v^3} + \cdots = 0$$

从而得出

$$a_1\mathrm{q}_1 - 1 = 0$$

$$a_2\mathrm{q}_1 + 2a_1^2\mathrm{q}_2 = 0$$

$$a_3\mathrm{q}_1 + 4a_1 a_2\mathrm{q}_2 + 3a_1^3\mathrm{q}_3 = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

求解 $a_1, a_2$ 和 $a_3$ 后，我们可以得出

$$a_1 = \frac{1}{\mathrm{q}_1}$$

$$a_2 = -\frac{2\mathrm{q}_2}{\mathrm{q}_1^3}$$

$$a_3 = \frac{8\mathrm{q}_2^2}{\mathrm{q}_1^5} - \frac{3\mathrm{q}_3}{\mathrm{q}_1^4}$$

最后，我们得出

$$\lambda = \left(\frac{1}{\mathrm{q}_1}\right)\frac{1}{v} + \left(-\frac{2\mathrm{q}_2}{\mathrm{q}_1^3}\right)\frac{1}{v^2} + \left(\frac{8\mathrm{q}_2^2}{\mathrm{q}_1^5} - \frac{3\mathrm{q}_3}{\mathrm{q}_1^4}\right)\frac{1}{v^3} + \cdots$$

前面已经提到，当$\left(\frac{V}{N}\right)$不太大时，集团积分 $q_l$ 以及上式中的系数才与体积无关. 因此，这样的展开式只能适用于偏离理想状态不远的不完全气体. 将上面的展开式代入压力的展开式

$$P=kT(q_1\lambda+q_2\lambda^2+q_3\lambda^3+\cdots)$$

中后给出

$$P=kT\left[\frac{1}{v}+\left(-\frac{q_2}{q_1^2}\right)\frac{1}{v^2}+\left(\frac{4q_2^2}{q_1^4}-\frac{2q_3}{q_1^3}\right)\frac{1}{v^3}+\cdots\right]$$

在上面给出的参数 $\lambda$ 的展开式中，各个系数可以通过不可约积分表达如下：

$$\left(\frac{1}{q_1}\right)=\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}b_1}=\left(\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}}\right)$$

$$\left(-\frac{2q_2}{q_1^3}\right)=-\frac{2(Q^*_{\mathrm{Tr}})^2b_2}{(Q^*_{\mathrm{Tr}})^3b_1^3}=-\beta_1\left(\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}}\right)$$

$$\left(\frac{8q_2^2}{q_1^5}-\frac{3q_3}{q_1^4}\right)=\left(\frac{8b_2^2}{b_1^5}-\frac{3b_3}{b_1^4}\right)\left(\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}}\right)=-\left(\beta_2-\frac{1}{2}\beta_1^2\right)\left(\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}}\right)$$

这样，我们可以得出

$$\lambda=\left(\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}}\right)\left(\frac{1}{v}\right)\left[1-\beta_1\left(\frac{1}{v}\right)-\left(\beta_2-\frac{1}{2}\beta_1^2\right)\left(\frac{1}{v}\right)^2-\cdots\right]$$

在上面给出的压力展开式中，各个系数可以通过不可约积分表达如下：

$$\left(-\frac{q_2}{q_1^2}\right)=\frac{1}{2}\beta_1$$

$$\left(\frac{4q_2^2}{q_1^4}-\frac{2q_3}{q_1^3}\right)=-\frac{2}{3}\beta_2$$

……………………………

这样，我们可以得出，不完全气体的压力公式为

$$P=kT\left[\frac{1}{v}-\left(\frac{1}{2}\beta_1\right)\frac{1}{v^2}-\left(\frac{2}{3}\beta_2\right)\frac{1}{v^3}-\cdots\right]$$

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1-\frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\beta_1-\frac{2}{3}\left(\frac{N}{V}\right)^2\beta_2-\cdots\right]$$

在这个精确处理不完全气体后所得的结果中，我们得出，第二维里系数为

$$B(T)=-\frac{1}{2}N\beta_1$$

这个可靠的结果证实了前面粗放处理中所得的结果.

上面只引出了参数 $\lambda$ 和压力 $P$ 的展开式中前几项的系数. 在梅逸理论中，已经通过一系列不可约积分得出了下列完全的展开式：

$$\lambda=\left(\frac{1}{Q^*_{\mathrm{Tr}}}\right)\left(\frac{1}{v}\right)^{-\sum\limits_{v\geqslant 1}\beta_v\left(\frac{1}{v}\right)^v}=e^{\mu/kT}$$

$$P = \frac{NkT}{V}\left[1 - \sum_{v\geqslant 1}\frac{v}{v+1}\beta_v\left(\frac{N}{V}\right)^v\right]$$

从而并为不完全气体的热力学函数给出下列完全的展开式：

$$G = N\mu = NkT\left[\ln\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right) - \sum_{v\geqslant 1}\beta_v\left(\frac{N}{V}\right)^v\right]$$

$$F = NkT\left[\ln\left(\frac{N}{Q_{\mathrm{Tr}}}\right) - 1 - \sum_{v\geqslant 1}\frac{1}{v+1}\beta_v\left(\frac{N}{V}\right)^v\right]$$

$$S = Nk\left[\ln\left(\frac{Q_{\mathrm{Tr}}}{N}\right) + \frac{5}{2} + \sum_{v\geqslant 1}\frac{1}{v+1}\cdot\frac{\partial(T\beta_v)}{\partial T}\left(\frac{N}{V}\right)^v\right]$$

$$E = NkT\left[\frac{3}{2} + T\sum_{v\geqslant 1}\frac{1}{v+1}\cdot\frac{\partial\beta_v}{\partial T}\left(\frac{N}{V}\right)^v\right]$$

式中 $\beta_v$ 为不可约的$(v+1)$分子集团给出的不可约积分. 我们可以不难阐述，得出这些展开式的根据之一仍然是不完全气体的$\frac{N}{V}$比较小. 因此，这些展开式虽然很完全，但仍然只能适用于偏离理想状态不多的不完全气体. 梅逸理论的主要贡献在于能为不完全气体取得上述可靠而完全的表达式.

处理不完全气体的统计理论中有下面几个重要的关节和结果. 如果气体分子之间的互作用可以归纳成为分子成对地作用的向心力的话，不完全气体的位能函数可以写成

$$U(\mathrm{q}) = \sum_{i>j}u(r_{ij})$$

而它的正则配分函数可以写成

$$\varphi = \left[\frac{1}{N!}(Q_{\mathrm{Tr}}^{*})^N\right]\varphi_{\mathrm{K}},$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathrm{K}} &= \int\cdots\int \mathrm{e}^{-\sum\limits_{i>j}u(r_{ij})/kT}\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N \\ &= \int\cdots\int\left(1 + \sum_{i>j}f_{ij} + \sum_{i>j}\sum_{i'>j'}f_{ij}f_{i'j'} + \cdots\right)\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\end{aligned}$$

式中

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = \mathrm{e}^{-u(r_{ij})/kT} - 1$$

根据粗放处理或梅逸理论，不完全气体都可以给出

$$P = \frac{NkT}{V}\left[1 + \frac{-\frac{1}{2}N\beta_1}{V}\right]$$

从式中可见，第二维里系数为

$$B(T) = -\frac{1}{2}N\beta_1 = -\frac{1}{2}N\int f(r)\mathrm{d}r$$

$$=-2\pi N\int_0^\infty \left[e^{-u(r)/kT}-1\right]r^2\,dr$$

通过这个公式，可以鉴定范德华方程中分子参数 $a$ 和 $b$ 的物理意义，并检验分子间互作用的列纳德-琼斯位能函数

$$u(r)=u_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]$$

这个函数也称为(6-12)位能函数

## 习　题

XI-1　现设不完全气体的构型积分为

$$\varphi_K=V^N\left[1+\frac{1}{2}\beta_1\left(\frac{N^2}{V}\right)\right]$$

则请论证，它的逸度公式为

$$f=\frac{NkT}{V}\left[1-\beta_1\left(\frac{N}{V}\right)\right]$$

XI-2　现设气体分子间成对互作用的位能函数为

$$r=0\to r_0,\qquad u(r)\to\infty$$
$$r=r_0\to\infty,\qquad u(r)=0$$

则请为这样的气体求算积分 $\beta_1$，并请推引它的状态方程.

XI-3　不完全气体的焦耳-汤姆孙(Joule-Thomson)系数

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H,$$

会在转换温度 $T_i$ 的上下，从正值变成负值. 请论证，范德华气体的转换温度为

$$T_1=\frac{2a}{Rb}$$

而对只需要考虑第二维里系数 $B(T)$ 的不完全气体来说，转换温度当满足方程

$$\frac{d}{d_T}\left(\frac{B}{T}\right)=0$$

XI-4*　气体分子间成对互作用的位能函数可以认为是双倒幂函数

$$u(r)=Cr^{-n}-Dr^{-m}$$

(1)请验证，双倒幂函数亦可纳入下列形式：

$$u(r)=u_0\left[\frac{m}{n-m}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n-\frac{n}{n-m}\left(\frac{r_0}{r}\right)^m\right]$$

并请在图中说明 $u_0$ 和 $r_0$ 的几何意义.

(2)请对(6-12)位能函数的实验基础有所综述.

(3)(6-12)位能函数有何理论根据？请就此问题有所阐述. (6-exp)位能函数有何优胜之处？

(4)非球形分子互作用位能函数

$$u(r,\theta_1,\theta_2,\varphi_2-\varphi_1)=u_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]$$

$$-\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}[2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1)]$$

的作用和根据如何?

[参阅　Glasstone, Theoretical Chemistry(1944), 446—452, 424—431 页; Hirschfelder, Curtiss and Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids(1954), 22—35 页; Band, An Introduction to Quantum Statistics(1955), 122—124 页.]

XI-5　请根据列纳德-琼斯位能函数和部分积分法,为不完全气体引出第二维里系数公式

$$B(T)=-\frac{1}{2}N\beta_1=-\frac{N}{6kT}\int_0^\infty u'(r)e^{-u(r)/kT}\cdot 4\pi r^3 dr$$

XI-6　请举例说明集团排列、集团组合和集团分布的关系和差别,并请为不完全气体推引构型积分公式

$$\varphi_K = N!\sum_{\{\sum lm_l=N\}}\prod_l\frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

正则配分函数公式

$$\varphi(T,V,N) = \sum_{\{\sum_l lm_l=N\}}\sum_l\frac{(Vq_l)^{m_l}}{m_l!}$$

和巨配分函数公式

$$\Xi(T,V,\mu) = \exp[\sum_l(Vq_l e^{l\mu/kT})]$$

XI-7　请阐述,当不完全气体中每个分子摊到的体积 $v=\dfrac{V}{N}$ 要比分子本身的体积 $v_0$ 大得多时,集团积分 $b_l$ 将并不对气体的体积 $V$ 有所依赖.

XI-8　请为不完全气体推引状态方程

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1-\frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\beta_1-\frac{2}{3}\left(\frac{N}{V}\right)^2\beta_2-\cdots\right]$$

XI-9　请按照下列步骤阐明不完全气体的参数

$$Z=\lambda Q_{Tr}^{*}=Q_{Tr}^{*}e^{\mu/kT}$$

的意义.

(1)请验证,完全的单原子气体的自由焓函数为

$$G'=-NkT\ln\left[Q_{Tr}^{*}\left(\frac{V}{N}\right)\right]$$

(2)请验证,不完全气体的自由焓函数为

$$G=N\mu=-NkT\ln\left[Q_{Tr}^{*}\left(\frac{1}{Z}\right)\right]$$

(3)请对比 $G'$ 和 $G$ 后论证,不完全气体的参数 $Z$ 实际上就是它的活度,而它的活度系数则为

$$\gamma=Z\cdot\frac{V}{N}=Q_{Tr}e^{\mu/kT}/N$$

XI-10　请根据完全的展开式

$$\lambda = \frac{1}{Q_{\mathrm{Tr}}^{*}}\left(\frac{1}{v}\right)e^{-\sum_{v\geqslant 1}\beta_v\left(\frac{1}{v}\right)^v}$$

验证公式

$$\lambda=\left(\frac{1}{Q_{\mathrm{Tr}}^{*}}\right)\left(\frac{1}{v}\right)\left[1-\beta_1\left(\frac{1}{v}\right)-\left(\beta_2-\frac{1}{2}\beta_1^2\right)\left(\frac{1}{v}\right)^2-\cdots\right]$$

Ⅺ-11* 请推引不完全气体的完全的展开式

$$\lambda=\frac{1}{Q_{\mathrm{Tr}}^{*}}\left(\frac{1}{v}\right)e^{-\sum_{v\geqslant 1}\beta_v\left(\frac{1}{v}\right)^v}$$

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1-\sum_{v\geqslant 1}\frac{v}{v+1}\beta_v\left(\frac{N}{V}\right)^v\right]$$

[参阅 Mayer and Mayer, Statistical Mechanics(1940), 285—291, 455—476 页.]

# 第十二章　稠密气体和液体

前面讨论了偏离理想状态不多的不完全气体及其统计理论，现在要就稠密气体和液体交待一下有关的统计理论的轮廓. 在分子的各种聚集状态中，气态和晶态都是结构特征和运动形式比较明确的两个极限，而液态在它的整个存在范围内是一个行动暧昧和特征不明的中间状态. 在液体的统计理论中，既有脱胎于气体理论的，也有从晶体的点阵模型演化过来的. 总的说来，液体的统计理论都还没有能对液态的结构和运动特征进行比较充分的概括，而且离开这样的科学目标都还有较大的距离.

下面我们将交待三个有代表性的方面. 第一个方面是从分子间互作用位能函数的形式来阐明相当状态原理的起源. 相当状态原理是一个有关稠密气体和液体的重要原理. 第二个方面是以点阵模型为基础的囚胞法. 囚胞法与其说是针对液体的统计方法，还不如说是处理包括液态和晶态在内的凝聚状态的方法. 在液体的统计理论中，比较活跃的方向却是径向分布函数法. 对此我们在这里只能进行初步的介绍.

## §32　相当状态原理及其统计诠释

我们先来谈谈相当状态原理的含义. 为此，我们要再论范德华方程.

范德华方程为

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NkT$$

在式中若令 $v=\dfrac{V}{N}$ 时，则可得出

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=kT$$

$$v^3-\left(\frac{kT}{P}+b\right)v^2+\frac{a}{P}v-\frac{ab}{P}=0$$

所得的方程是一个 $v$ 的三次方程. 现设在这个三次方程中 $v$ 给出的三重根为 $v_c$，而这时的 $P$ 和 $T$ 设各为 $P_c$ 和 $T_c$，则可得出

$$(v-v_c)^3=v^3-3v_cv^2+3v_c^2v-v_c^3=0$$

和

$$(v-v_c)^3 = v^3 - \left(\frac{kT_c}{P_c}+b\right)v^2 + \frac{a}{P_c}v - \frac{ab}{P_c} = 0$$

对比两式中相当项的系数后，我们可以给出

$$3v_c = \frac{kT_c}{P_c}+b$$

$$3v_c^2 = \frac{a}{P_c}$$

$$v_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

并进一步得出

$$a = 3P_c v_c^2$$

$$b = \frac{1}{3}v_c$$

$$\frac{P_c v_c}{kT_c} = \frac{3}{8}$$

最后，我们可以将上面的范德华方程纳入下列形式中：

$$\left[\left(\frac{v}{v_c}\right)-\frac{1}{3}\right]\left[\left(\frac{P}{P_c}\right)+\frac{3}{\left(\frac{v}{v_c}\right)^2}\right] = \frac{8}{3}\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

式中三重根给出的 $v_c$，$P_c$ 和 $T_c$ 各称为范德华气体的临界体积、临界压力和临界温度. 现在定义气体的简化体积、简化压力和简化温度如下：

$$v_r = \frac{v}{v_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

则范德华方程可以写成简化状态方程如下：

$$\left(v_r - \frac{1}{3}\right)\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

这个结果指出，当范德华气体的体积、压力和温度分别以临界体积、临界压力和临界温度为单位表出时，状态方程中的常数已经统一，而两种范德华气体只要具有相同的简化体积和简化压力，它们就会具有相同的简化温度，等等，从而它们是在相当状态中. 这就是范德华气体的相当状态原理. 实际上，相当状态原理的适用范围要比范德华方程来得广. 下面要对这一点逐步有所阐述.

在上章的 §30 中，我们曾在不完全气体的区间内分析了范德华方程背后隐藏的位能函数，并鉴定了方程中的参数 $a$ 和 $b$ 的物理意义. 但我们都知道，形式如此简单的范德华方程却是一个能于推测气体临界条件的方程. 大家一定还记得图 32-1

的来历和意义.根据上面范德华方程的简化形式,我们可以得出

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$$

在图 32-1 中每一条曲线代表一个确定的简化温度值,而曲线按上式示出简化压力随简化体积递变的情况.从图中可见,在 $T_r < 1$ 的曲线上,都会在 $v_r \sim 1$ 的附近出现一段坡度

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial v_r}\right)_{T_r} > 0$$

的曲线.这样的一段曲线所代表的应该是一种压力随着体积的增大而上增的东西,而这样的东西并不存在.因此,这样的一段曲线应该是虚线,并在每一个 $T_r < 1$ 的曲线上出现这样一个缺口.这意味着,在 $T_r < 1$ 的场合下,随了简化体积的缩小,当发生一个由气体变成液体的相变.那么,在简化温度 $T_r(< 1)$ 下,气体与液体达成平衡的简化压力应该怎样得出呢?根据热力学原理,气体与液体达成平衡时当给出下列克分子自由焓等式:

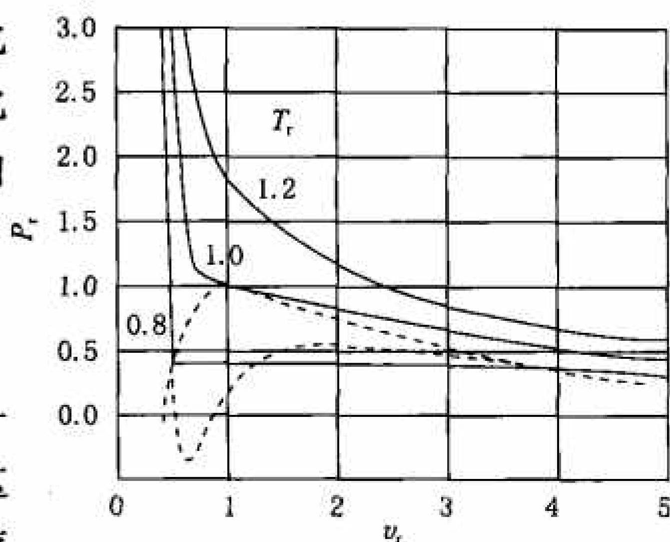



图 32-1　简化范德华方程的图线

$$\widetilde{G}_l(T_r, P_r) = \widetilde{G}_g(T_r, P_r)$$

式中 g 和 l 各代表气体和液体.而根据热力学公式

$$dG = -SdT + VdP$$

我们可以沿曲线按不同的简化压力 $P'_r$ 求算下列积分:

$$\Delta\widetilde{G}(T_r, P'_r) = \widetilde{G}_g(T_r, P'_r) - \widetilde{G}_l(T_r, P'_r) = c\int_{(v'_r)_l}^{(v'_r)_g} v_r \mathrm{d}P_r$$

并按条件

$$\Delta\widetilde{G}(T_r, P_r^0) = c\int_{(v_r^0)_l}^{(v_r^0)_g} v_r \mathrm{d}P_r = 0$$

得出气体与液体达成平衡的简化压力 $P_r^0$,约如图 32-2 中所示.从图中可见,能满足这个条件的简化压力 $P_r^0$ 应该能使它所分割的两块划了线的面积恰恰相等.这里所以把范德华方程讨论得这么详细,主要目的在于说明,范德华方程在一定程度上也是稠密气体和液体的状态方程.这样,从范德华方程中得出的相当状态原理也当在相应的程度上适用于稠密气体和液体.

除范德华方程以外,我们也可从其他状态方程中引出相当状态原理.例如下面给出的伯特洛和迭特里奇(Dieterici)方程都能给出这个原理:

伯特洛方程　　$\left(P + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = kT$

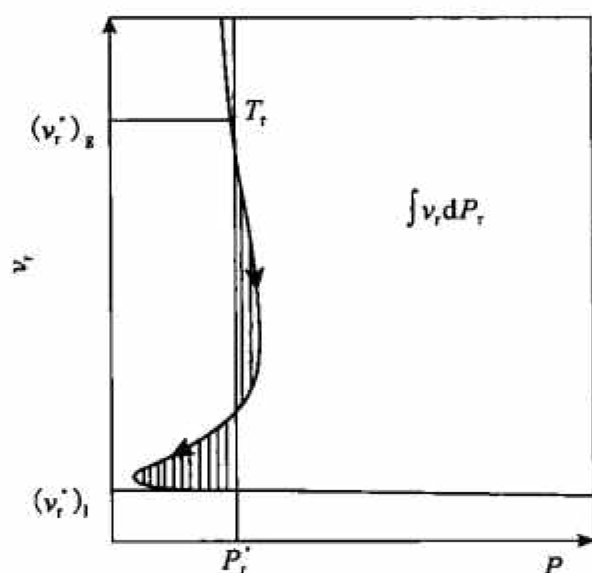



图 32-2 根据范德华方程给出气体与液体在临界温度以下或 $T_r < 1$ 时的平衡压力

迭特里奇方程 $(Pe^{a/vkT})(v-b) = kT$ 事实上，相当状态原理已被胡根(Hougen)和瓦曾(Watson)用作编制压缩率因子

$$Z = \frac{P\widetilde{V}}{RT} = Z(P_r, T_r)$$

的图表的根据.

上面已经交待了相当状态原理的来历、适用范围和作用等，现在我们要言归正传，谈谈统计理论究竟可以在这里有些什么作为①.

我们在这里仍然把讨论局限在非极性的球形分子所组成的气体和液体. 下面我们将从统计理论来证明，根据一定的分子间互作用方式，我们可以得出相当状态原理.

我们可以先考虑气体 A 和 B，它们的分子间互作用的位能函数设各为

$$u^{(A)}(r) = u_0^{(A)}\left[\left(\frac{r_0^{(A)}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0^{(A)}}{r}\right)^6\right] = u_0^{(A)} f\left(\frac{r}{r_0^A}\right)$$

$$u^{(B)}(r) = u_0^{(B)}\left[\left(\frac{r_0^{(B)}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0^{(B)}}{r}\right)^6\right] = u_0^{(B)} f\left(\frac{r}{r_0^B}\right)$$

而气体 A 和 B 的克分子体积设各为 $\widetilde{V}_A$ 和 $\widetilde{V}_B$，温度各为 $T_A$ 和 $T_B$，并设它们的体积之间和温度之间各成下列比例：

$$\widetilde{V}_A : \widetilde{V}_B = (r_0^{(A)})^3 : (r_0^{(B)})^3$$

$$T_A : T_B = u_0^{(A)} : u_0^{(B)}$$

在上章 § 30 中，我们曾给出离域相依子体系的配分函数为

$$\varphi = \frac{1}{N_o!}[Q^*]^{N_o}\varphi_K$$

$$\varphi_K = \int\cdots\int e^{-U(q)/kT} d\tau_1 \cdots d\tau_i \cdots d\tau_N.$$

式中

$$d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$$

$$U(q) = \sum_{i>j} u(r_{ij})$$

这样，我们不难为上面的气体 A 和 B 给出

① Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **7**, 583(1939); Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, **13**, 253(1945).

$$\frac{[U(q)]^{(A)}}{kT_A} = \frac{u_0^{(A)}}{kT_A}\sum_{i>j} f\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{(A)}}\right)$$

$$\frac{[U(q)]^{(B)}}{kT_B} = \frac{u_0^{(B)}}{kT_B}\sum_{i>j} f\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{(B)}}\right)$$

$$[\varphi_K]^{(A)} = \int\underset{(\widetilde{V}_A)}{\cdots}\int e^{-[U(q)]^{(A)}/kT_A}\,d\tau_1\cdots d\tau_N\text{。}$$

$$= (r_0^{(A)})^{3N_*}\int\underset{(\widetilde{V}_A)}{\cdots}\int e^{-\frac{u_0^{(A)}}{kT_A}\sum\limits_{i>j} f\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{(A)}}\right)}\, d\left(\frac{x_1}{r_0^{(A)}}\right)\cdots d\left(\frac{z_{N_*}}{r_0^{(A)}}\right)$$

$$[\varphi_K]^{(B)} = \int\underset{(\widetilde{V}_B)}{\cdots}\int e^{-[U(q)]^{(B)}/kT_B}\,d\tau_1\cdots d\tau_N\text{。}$$

$$= (r_0^{(B)})^{3N_*}\int\underset{(\widetilde{V}_B)}{\cdots}\int e^{-\frac{u_0^{(B)}}{kT_B}\sum\limits_{i>j} f\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{(B)}}\right)}\, d\left(\frac{x_1}{r_0^{(B)}}\right)\cdots d\left(\frac{z_{N_*}}{r_0^{(B)}}\right)$$

并不难根据上面给出的两个比例式验证

$$\int\underset{(\widetilde{V}_A)}{\cdots}\int e^{-\frac{u_0^{(A)}}{kT_A}\sum\limits_{i>j} f\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{(A)}}\right)}\, d\left(\frac{x_1}{r_0^{(A)}}\right)\cdots d\left(\frac{z_{N_*}}{r_0^{(A)}}\right)$$

$$= \int\underset{(\widetilde{V}_B)}{\cdots}\int e^{-\frac{u_0^{(B)}}{kT_B}\sum\limits_{i>j} f\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{(B)}}\right)}\, d\left(\frac{x_1}{r_0^{(B)}}\right)\cdots d\left(\frac{z_{N_*}}{r_0^{(B)}}\right)$$

最后，我们可以在这个结果的启发下，把气体 A 和 B 的构型积分纳入下列统一的形式中：

$$\varphi_K = r_0^{3N_*} g\left(T\Big/\frac{u_0}{k}, \widetilde{V}/r_0^3\right)$$

这样，根据气体 A 和 B 的压力公式

$$P = -\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \widetilde{V}}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln\varphi}{\partial \widetilde{V}}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln\varphi_K}{\partial \widetilde{V}}\right)_T$$

我们可以得出

$$P = \frac{u_0}{r_0^3}\cdot\left(T\Big/\frac{u_0}{k}\right)\cdot\left[\frac{\partial \ln g\left(T\Big/\frac{u_0}{k}, \widetilde{V}/r_0^3\right)}{\partial(\widetilde{V}/r_0^3)}\right]_T$$

$$= \frac{u_0}{r_0^3} h\left(T\Big/\frac{u_0}{k}, \widetilde{V}/r_0^3\right)$$

所得公式也可以纳入统一的形式

$$P\Big/\frac{u_0}{r_0^3} = h\left(T\Big/\frac{u_0}{k}, \widetilde{V}/r_0^3\right)$$

并进一步给出统一的状态方程

$$\mathscr{F}\left(P\Big/\frac{u_0}{r_0^3}, \widetilde{V}/r_0^3, T\Big/\frac{u_0}{k}\right) = 0$$

上面的结果指出，如果气体 A 和 B 中的分子间互作用可以通过列纳德 - 琼斯

位能函数概括的话，我们只要分别以$\frac{u_0}{r_0^3}$，$r_0^3$ 和$\frac{u_0}{k}$ 为压力、体积和温度的单位，就可把联系这样表达出来的简化压力 $P^*$、简化体积$\widetilde{V}^*$ 和简化温度 $T^*$ 的状态方程纳入统一的形式中，即

$$\mathscr{F}(P^*, \widetilde{V}^*, T^*) = 0$$

式中的三个简化参数为

$$P^* = P\bigg/\frac{u_0}{r_0^3}$$

$$\widetilde{V}^* = \widetilde{V}/r_0^3$$

$$T^* = T\bigg/\frac{u_0}{k}$$

这里得出的实际上也是相当状态原理. 但在这个简化状态方程中，给出简化压力 $P^*$、简化体积$\widetilde{V}^*$ 和简化温度 $T^*$ 的单位已经不是临界压力 $P_c$、临界体积 $v_c$ 和临界温度 $T_c$ 了. 要是列纳德 - 琼斯位能函数是可靠的话，这两套单位之间应该存在着一个确定的关系. 这个关系曾被近似而合理地给出如下：

$$P_c = 0.116 \times \sqrt{2}\left(\frac{u_0}{r_0^3}\right)$$

$$v_e = 3.14 r_0^3$$

$$T_c = 1.25\left(\frac{u_0}{k}\right)$$

这样，这两种简化状态方程之间的联系更为清楚了.

上面我们从分子间互作用的位能函数的形式联系了气体的相当状态原理. 这样的联系的意义是不言而喻的. 而在什么程度上，压缩气体和液体中分子间的互作用可以归纳为成对作用的向心力、一对分子之间的互作用可以归纳成列纳德 - 琼斯位能函数以及稠密气体和液体的正则配分函数可以写成积分的形式，上面的联系也将在同一程度上适用于压缩气体和液体.

## § 33 点阵模型和囚胞法

液体统计理论的第二个方面是各种各样以点阵模型为基础的囚胞法①.

在上章的 § 30 中，我们曾为离域的相倚子体系给出

① Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283(1936); Lennard-Jones and Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, **A163**, 53(1937); Hirschfelder, Curtiss and Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids(1954), 271—285.

$$E(\mathrm{p},\mathrm{q}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}(\mathrm{p}_{x_i}^2 + \mathrm{p}_{y_i}^2 + \mathrm{p}_{z_i}^2) + U(\mathrm{q})$$

$$\varphi = [Q_{\mathrm{Tr}}^{*}]^{N}\left\{\frac{1}{N!}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-U(\mathrm{q})/kT}\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\right\}$$

式中体系的位能函数 $U(\mathrm{q})$ 是概括分子成对地作用的向心力的位能函数 $u(r_{ij})$ 的总和，即

$$U(\mathrm{q}) = \sum_{i>j} u(r_{ij})$$

不完全气体的统计理论是以这样的模型为基础的，可取的梅逸理论也是根据这个模型发展起来的. 但在 $\frac{N}{V}$ 较大的场合下，即在稠密气体和液体的问题中，这个不完全气体模型和梅逸的集团积分法就不是那么可靠和得心应手了.

从很多方面的情况和表现来看，与其说能流动的气体有点像液体，还不如说密度比较大和其中分子已经相互接触的晶体更像液体. 我们可以为定域的相倚子体系给出

$$E(\mathrm{q},\mathrm{p}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}(\mathrm{p}_{x_i}^2 + \mathrm{p}_{y_i}^2 + \mathrm{p}_{z_i}^2) + U(\mathrm{q})$$

$$\varphi = [Q_{\mathrm{Tr}}^{*}]^{N}\left\{\int\cdots\int \mathrm{e}^{-U(\mathrm{q})/kT}\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\right\}$$

在点阵模型的基础上，式中体系的位能函数 $U(\mathrm{q})$ 可以给成

$$U(\mathrm{q}) = U_0 + \sum_{i=1}^{N} u(x_i, y_i, z_i)$$

在这里 $x_i, y_i, z_i$ 代表第 $i$ 个点阵点上的分子的中心偏离这个点阵点的坐标量，即代表以这个点阵点为原点表达出来的分子中心的坐标值. 函数 $u(x_i, y_i, z_i)$ 代表这个分子在偏离它点阵点的坐标量达 $x_i, y_i, z_i$ 时对体系的位能函数 $u(\mathrm{q})$ 所作的贡献，而当分子中心并不偏离它的点阵点时，这个函数应趋于零，即

$$u(0,0,0) = 0$$

这样，函数 $U(\mathrm{q})$ 中 $U_0$ 所代表的意义可不难从下式中窥见：

$$U(\mathrm{q}) = U_0 + \sum_{i=1}^{N} u(0,0,0) = U_0$$

式中的 $U_0$ 显为体系在各个分子的中心并不偏离它们的点阵点时所给出的位能值. 这个位能称为构型能，而它的绝对值 $|U_0|$ 就是点阵能，而点阵能是在把基态的定域子体系拆散为基态的离域独立子体系时所需消耗的能量. 如果考虑近邻分子之间的相互作用时，体系的构型能一般可以给出如下：

$$U_0 = E_{\mathrm{K}} = -\frac{1}{2}Nc\phi_{\mathrm{AA}}$$

式中 $N$ 为组成体系的 A 分子数，而 c 为 A 分子在点阵结构中的配位数，而 $\phi_{\mathrm{AA}}$ 大体

上代表一对 A 分子在无限分离状态与它们的中心进入相邻点阵位置上时的位能差额，即

$$\phi_{AA}=[V(\infty)-V(a)]_{AA}>0$$

式中 $a$ 为相邻点阵位置间的距离. 体系的构型能的零点显然取在分子无限分离的构型上. 在体系的能量函数中，构型能 $E_K$ 以外的项的总和

$$E_{Ak}=\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{2m}(p_{x_i}^2+p_{y_i}^2+p_{z_i}^2)+u(x_i,y_i,z_i)\right]$$

有人称之为体系的声能. 当然，这样的模型适用于晶体，但也能在某些问题中近似地反映液体的情况. 对液体来说，这样的模型称为似晶体模型. 在似晶体模型中，我们强调了液体与晶体相似的一面，从而要在液体与晶体之间划分界线是有困难的. 因此，与其说似晶体模型是处理液体的模型，还不如说，它是处理包括液态和固态在内的凝聚态的模型. 这样的模型将在本章的 §32 中处理溶体的统计理论中取得广泛的应用. 经过上述分析和阐明后，我们最后可以给出

$$\begin{aligned}&\int\cdots\int e^{-U(q)/kT}d\tau_1\cdots d\tau_N\\&=e^{-E_K/kT}\prod_{i=1}^{N}\iiint e^{-u(x_i,y_i,z_i)/kT}dx_i dy_i dz_i\\&=e^{-E_K/kT}\left[\iiint e^{-u(x,y,z)/kT}dx\ dy\ dz\right]^N\end{aligned}$$

式中的定积分具有体积的量纲，故可定义为

$$v_f=\iiint e^{-u(x,y,z)/kT}dx\ dy\ dz$$

而 $v_f$ 在这里称为分子的自由体积，它的含义将在下面阐述. 这样，体系的配分函数可以给成

$$\varphi=[Q_{Tr}^*]^N e^{-E_K/kT}[v_f]^N$$

现在我们要谈谈液体中分子的自由体积的意义. 如果爱因斯坦晶体模型在这里也能适用的话，我们可以为分子型晶体给出分子的自由体积如下：

$$\begin{aligned}v_f&=\iiint_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{1}{2}f\cdot(x^2+y^2+z^2)/kT}dx\ dy\ dz=\left(\frac{2\pi kT}{f}\right)^{\frac{3}{2}}\\&=\left(\frac{kT}{2\pi m\nu^2}\right)^{\frac{3}{2}}\end{aligned}$$

这里给出的是经典场合下的结果. 式中的 $f$ 是把分子系在点阵点上的弹簧的弹力常数，而 $\nu$ 为分子围绕点阵点振动的基本频率. 但在液体的场合下，我们按照下面的图像来考虑分子的自由体积似乎要来得更为符合实际情况. 现在考虑一个液体，其中每个分子被包围在它周围分子所形成的配位圈或配位体内，而分子中心在配位体内的自由活动范围所享用的平均体积即为分子的自由体积. 图 33-1 是一个按立方面心点阵聚集起来的分子的平面示意图，它示出液体中分子中心在它配位体中的自由活动范围. 在图中 $d$ 代表分子的直径，$a$ 代表液体中一对相邻分子的中心

之间的平均距离，而 $r$ 为分子中心在配位体中自由活动范围的半径. 我们可以从图中不难得出

$$r = a - d$$

并进一步得出，分子在液体中的自由体积为

$$v_f = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(a-d)^3$$

在液体中，配位体为其中分子的中心提供的平均的自由活动范围可以看成一个体积为 $v_f$ 的位阱. 在位阱内部，分子的位能函数 $u=0$，而在位阱以外，它的位能函数 $u\to\infty$. 这样，前面的定积分为

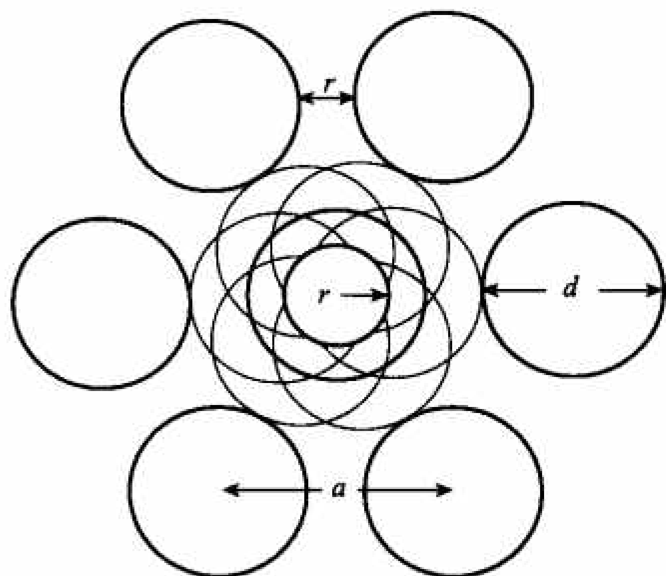



图 33-1　液体中分子的囚胞

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-u(x,y,z)/kT}\,dx\,dy\,dz = v_f$$

我们一般称这个位阱为液体分子的囚胞，而按照这样的图像发展起来的方法称为囚胞法.

现在我们可以按照液体的配分函数

$$\varphi = [Q_{Tr}^{*}Q_I]^N e^{-E_K/kT}[v_f]^N$$

给出，液体的自由能函数为

$$F = -kT\ln\varphi = -[NkT\ln(Q_{Tr}^{*}Q_I) - E_K + NkT\ln v_f]$$

式中 $Q_I$ 为液体分子的内部配分函数. 液体的压力为

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial E_K}{\partial V}\right)_{T,N} + NkT\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial V}\right)_{T,N}$$
$$= \frac{1}{2}c\left(\frac{\partial \phi_{AA}}{\partial v}\right)_T + kT\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T$$

式中 $v$ 为液体中每个分子摊到的体积，即 $v = \dfrac{V}{N}$. 液体的能量函数和熵函数各为

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln\varphi}{\partial T}\right)_{V,N} = E_K + \frac{3}{2}NkT + kT^2\left(\frac{\partial \ln Q_I}{\partial T}\right)_V$$

$$S = k\left(\frac{\partial T\ln\varphi}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\left[\ln Q_{Tr}^{*} + \frac{\partial(T\ln Q_I)}{\partial T} + \ln v_f + \frac{3}{2}\right]$$

从液体的热力学函数公式可见，自由体积 $v_f$ 和构型能 $E_K$ 已经成为关键所在了. 下面我们将按照最简单的方式交待有关的两个关节.

严格而论，液体分子的囚胞也并不真像图 33-1 中示出的那样，是一个圆球，而是比较复杂的几何形体. 在这里计算液体分子的自由体积，我们可以索性按照图 33-2 中配位数为六的简单立方点阵模型来进行. 从图中可见，直径为 $d$ 的液体分子

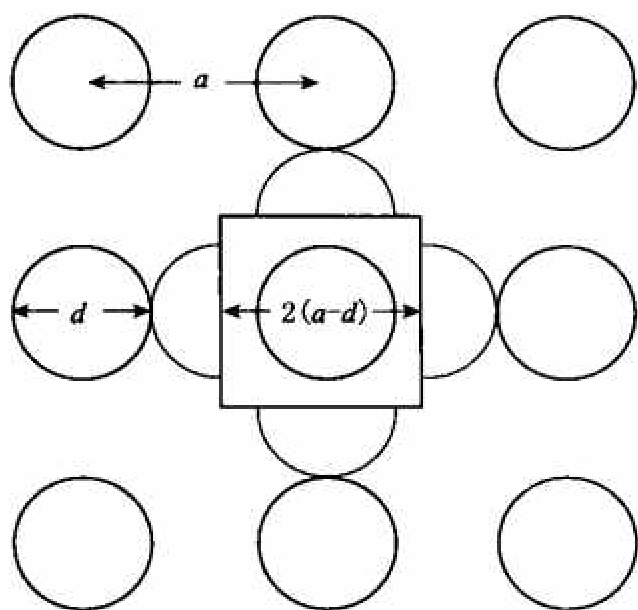



图 33-2　按简单立方点阵聚集在一起的液体分子和分子的自由体积

设系按周期为 $a$ 的简单立方点阵聚集在一起，而分子中心自由活动的范围显然是一个边长为 $2\times(a-d)$ 的立方体. 这样，液体分子囚胞的体积或自由体积为

$$v_f = 8(a-d)^3$$

现设液体的克分子体积为$\widetilde{V}$，则可得出

$$a = \left(\frac{\widetilde{V}}{N_\circ}\right)^{\frac{1}{3}} = v^{\frac{1}{3}}$$

在 §30 中，我们已经鉴定，范德华方程中修正分子体积的常数

$$b = 4v_0 = 4\times\left[\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3\right]$$

从而可以得出

$$d = \left(\frac{3b}{2\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = 0.7816b^{\frac{1}{3}}$$

最后，我们可以得出

$$v_f = 8(a-d)^3 = 8(v^{\frac{1}{3}} - 0.7816b^{\frac{1}{3}})^3$$

现在要来设法取得液体的点阵能 $E_K$. 为此，我们可以利用希耳德布兰(Hildebrand)[①] 给出的蒸发能的近似公式

$$\widetilde{L} = \frac{N_\circ^2 a}{\widetilde{V}}$$

式中 $a$ 为范德华方程中修正分子间吸引力的常数. 在数值上，我们可以把液体的蒸发能近似地看成它的构型能，即

$$|\widetilde{E}_K| = \widetilde{L} = N_\circ^2\left(\frac{a}{\widetilde{V}}\right)$$

这样，我们可以根据前面的公式给出，液体的压力为

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial \widetilde{E}_K}{\partial \widetilde{V}}\right)_T + kT\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T \\ &= -\frac{N_\circ^2 a}{\widetilde{V}^2} + \frac{kT}{v - 0.7816b^{1/3}v^{2/3}} \\ &= -\frac{N_\circ^2 a}{\widetilde{V}^2} + \frac{kT}{\frac{1}{2}v_f^{1/3}v^{2/3}} \end{aligned}$$

---

① Hildebrand and Scott, Solubility of Non-Electrolytes(1950), 97.

并进一步给出液体的状态方程

$$\left(P+\frac{N_o^2a}{\widetilde{V}^2}\right)\left(\frac{1}{2}v_f^{1/3}v^{2/3}\right)=kT$$

$$\left(P+\frac{N_o^2a}{\widetilde{V}^2}\right)(v-0.7816b^{\frac{1}{3}}v^{\frac{2}{3}})=kT$$

$$\left(P+\frac{N_o^2a}{\widetilde{V}^2}\right)[\widetilde{V}-0.7816(N_ob)^{\frac{1}{3}}\widetilde{V}^{\frac{2}{3}}]=RT$$

以点阵模型为基础的囚胞法一般只能为液体给出粗线条的轮廓.下面我们要设法引出液体的蒸汽压公式,并对液体的褚鲁统(Trouton)规则有所论证.褚鲁统规则是一个有关液体的典型规则.它指出,在沸点下,一般液体的克分子蒸发熵大同小异,通常约为 $10R$.但在讨论这些问题之前,我们首先要交待一下沟通熵问题.

前面根据点阵模型给出的体系的配分函数为

$$\varphi=[Q_{Tr}^*Q_I]^N e^{-E_K/kT}[v_f]^N$$

在低密度的极限场合下,这个体系当演变为一个离域的独立子体系.如果仍然袭用囚胞图像时,在这个极限场合下,分子的自由体积为

$$v_f\rightarrow v=\frac{V}{N}$$

而体系的点阵能为

$$E_K\rightarrow 0$$

这样,上述配分函数当演化为

$$\varphi=[Q_{Tr}^*Q_I]^N\left[\frac{V}{N}\right]^N=\frac{1}{e^N}\left\{\frac{1}{N!}[Q_{Tr}Q_I]^N\right\}$$

这个结果指出,根据点阵模型给出的体系配分函数在向低密度极限场合过渡时,显得小了一个因子 $e^N$,而在熵函数中表现出一个相应的差额 $Nk$.这个差额一般称为沟通熵.有人认为体系从固态到液态就已取得了这一份沟通熵.但看来,体系取得沟通熵的过程可能并不集中在一个阶段中.沟通熵起源于下面的情况.如果说在晶体中每个分子被囚在它点阵点附近和自由体积为 $v_f$ 的囚胞中是符合实际情况的话,则在气体和液体的场合中,与其把 $N$ 个分子看成分别囚在 $N$ 个囚胞中,还不如把它们看成这样的 $N$ 个不可分辨的分子:它们显得活动在总自由体积为

$$V_f=Nv_f$$

和互相沟通了的 $N$ 个囚胞中.这样,我们可以为液体给出配分函数如下:

$$\varphi=[Q_{Tr}^*Q_I]^N e^{-E_K/kT}\left[\frac{1}{N!}(Nv_f)^N\right]$$

下面我们可以推引液体的蒸汽压公式和论证褚鲁统规则了.

根据上面给出的配分函数公式,我们可以为液体给出,自由能函数为

$$F=-[NkT\ln(Q_{Tr}^*Q_I)-E_K+NkT+NkT\ln v_f]$$

化学势为

$$\mu_1 = -kT\ln(Q_{\text{Tr}}^{*}Q_{\text{I}}) + \frac{E_{\text{K}}}{N} - kT - kT\ln v_{\text{f}}$$

而压力为 $P$ 的蒸汽的化学势为

$$\mu_{\text{g}} = -kT\ln\left(\frac{Q_0}{N}\right) = -kT\ln\frac{kT}{P} - kT\ln(Q_{\text{Tr}}^{*}Q_{\text{I}})$$

当液体与蒸汽达成相平衡时,化学势等式

$$\mu_1 = \mu_{\text{g}}$$

当给出,液体的饱和蒸汽压为

$$P_{\text{g}} = \frac{kT}{v_{\text{f}}}\mathrm{e}^{-\left[\frac{|\widetilde{E}_{\text{K}}|}{RT}+1\right]} = \frac{kT}{v_{\text{f}}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT}}$$

式中 $\Delta\widetilde{H}$ 为液体的克分子蒸发焓,即

$$\Delta\widetilde{H} = \Delta(\widetilde{E} + P\widetilde{V}) \doteq |\widetilde{E}_{\text{K}}| + RT$$

我们可以从前面的液体状态方程中得出自由体积

$$v_{\text{f}} = 8N_{\circ}^{2}k^{3}T^{3}\widetilde{V}_1^{-2}\left(P_1 + \frac{N_{\circ}^{2}a}{\widetilde{V}_1^{2}}\right)^{-3}$$

对液体来说,上式中液体的压力 $P_1 \ll \frac{N_{\circ}^{2}a}{\widetilde{V}_1^{2}}$. 这样,我们可以根据希耳德布兰公式进一步得出

$$v_{\text{f}} \doteq 8N_{\circ}^{2}k^{3}T^{3}\widetilde{V}_1^{-2}\left(\frac{N_{\circ}^{2}a}{\widetilde{V}_1^{2}}\right)^{-3}$$

$$\doteq 8\left(\frac{\widetilde{V}_1}{N_{\circ}}\right)\left(\frac{|\widetilde{E}_{\text{K}}|}{RT}\right)^{-3} \doteq 8\left(\frac{\widetilde{V}_1}{N_{\circ}}\right)\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT} - 1\right)^{-3}$$

现在将这个结果代入前面的蒸汽压公式中,我们可以得出

$$P_{\text{g}} = \left(\frac{RT}{8\widetilde{V}_1}\right)\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT} - 1\right)^{3}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT}}$$

当然,这样得出的公式只能是近似的公式. 但这样的近似公式倒也可以说明一些有关液体的经验规则. 从这个公式可见,各种液体的函数 $\left(\frac{P_{\text{g}}\widetilde{V}_1}{RT}\right)$ 是决定于变数 $\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT}\right)$. 实际情况也是基本上与这个推论相符的. 根据上面的公式,液体的饱和蒸汽的克分子浓度为

$$n^{*} = \frac{n}{V_{\text{g}}} = \frac{P_{\text{g}}}{RT} = \frac{1}{8\widetilde{V}_1}\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT} - 1\right)^{3}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT}}$$

既然各种液体的克分子体积 $\widetilde{V}_1$ 大同小异,液体的饱和蒸汽的克分子浓度基本上也

决定于支配指数因子的参数$\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT}\right)$. 这个关于液体蒸汽压的规则称为希耳德布兰规则. 最后,我们还要从这个公式得出褚鲁统规则. 对一般液体来说,它们的沸点$T_b$设为300°K上下,而它们的克分子体积设为82厘米$^3$上下. 这样,我们可从前面的蒸汽压公式得出方程

$$1=\frac{82.05\times 300}{8\times 82}\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT_b}-1\right)^3 e^{-\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT_b}}$$

求解这个方程后,我们可以进一步给出

$$\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT_b}=10.4$$

实际上,液体的沸点和克分子体积即使偏离上述数值较远,从这样的方程中求解出来的$\left(\frac{\Delta\widetilde{H}}{RT_b}\right)$值一般也不会怎样偏离褚鲁统规则中给出的数值.

以上介绍了液体的囚胞法. 在囚胞法的基础上,还发展了各色各样的空胞法[①]. 我们在这里不拟交待这些空胞法了.

## §34　径向分布函数法

在处理液体的统计理论中,径向分布函数法代表一个比较活跃的方向[②]. 在这里将对这个方向作出适当的介绍. 为此,我们首先要交待,什么是径向分布函数.

前面已经给出,离域相倚子体系的正则配分函数为

$$\varphi=\frac{(Q_{\mathrm{Tr}}^*)^N}{N!}\varphi_K,$$

$$\varphi_K=\int\underset{\{V\}}{\cdots}\int e^{-U(q)/kT}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

$$=\int\underset{\{V\}}{\cdots}\int e^{-U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)/kT}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

式中$\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N$代表从坐标系原点指向分子$1,\cdots,N$的向量. 这样,我们不难给出,体系中分子1和2分别出现在$\boldsymbol{r}_1$处的体积元$d\tau_1$和$\boldsymbol{r}_2$处的体积元$d\tau_2$中的可几率当为

---

① Cernuschi and Eyring, *J. Chem. Phys.*, **7**, 547(1939); Rowlinson and Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1519(1951); Eyring et al, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **44**, 683(1958), **45**, 1594(1959), **46**, 333, 336, 649(1960); 47, 526(1961); 48, 501(1962).

② Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **3**, 300(1935); Hill, Statistical Mechanics(1956), 179—193; Davidson, Statistical Mechanics (1962), 468—476; de Boer, *Rept, Prog. Phys.*, **12**, 305(1949).

$$\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 = \frac{\left[\int\cdots\int \mathrm{e}^{-U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)/kT}\mathrm{d}\tau_3\cdots\mathrm{d}\tau_N\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2}{\varphi_{\mathrm{K}}}$$

显然，在这里我们并不计较分子 1 和 2 的动量状况. 函数

$$\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \frac{\int\cdots\int \mathrm{e}^{-U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)/kT}\mathrm{d}\tau_3\cdots\mathrm{d}\tau_N}{\varphi_{\mathrm{K}}}$$

称为二重标明分布函数. 现设体系中在 $\boldsymbol{r}_1$ 处的体积元 $\mathrm{d}\tau_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 处的体积元各出现一个分子的可几率为

$$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

则函数 $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 称为二重分布函数，而这个分布函数与上面的标明分布函数之间当存在着下列关系：

$$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = N(N-1)\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \doteq N^2\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

式中因子 $N(N-1)$ 代表 $N$ 个分子中可以选出的标明分子对的数目，而每一个标明分子对给出的可几率显为 $\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$. 这两种二重分布函数既然给出的是可几率，它们当给出下列两个定积分：

$$\iint_{(V)}\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 = 1$$

$$\iint_{(V)}\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 = N(N-1) \doteq N^2$$

同理，我们可以给出 $n$ 重标明分布函数和 $n$ 重分布函数如下：

$$\mathrm{p}^{(n)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_n) = \frac{\int\cdots\int \mathrm{e}^{-U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)/kT}\mathrm{d}\tau_{n+1}\cdots\mathrm{d}\tau_N}{\varphi_{\mathrm{K}}}$$

$$\begin{aligned}\rho^{(n)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_n) &= N(N-1)\cdots(N-n+1)\mathrm{p}^{(n)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_n)\\ &= \frac{N!}{(N-n)!}\mathrm{p}^{(n)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_n)\end{aligned}$$

而其中不难给出

$$\mathrm{p}^{(1)}(\boldsymbol{r}_1) = \frac{1}{V}$$

$$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1) = \frac{N}{V}$$

鉴于液体的均匀性，决定于向量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 的二重分布函数实际上是向量

$$\boldsymbol{r}_{12} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$$

的函数，而液体的各向同性进一步给出，二重分布函数实际上可以决定于标量

$$r = r_{12} = |\boldsymbol{r}_{12}| = |\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1|$$

这样，我们要是把二重分布函数写成 $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$，$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_{12})$，$p^{(2)}(\boldsymbol{r}_{12})$ 和 $\rho^{(2)}(r)$，应该都无不可. 现在我们可以通过下面的公式定义径向分布函数 $\mathrm{g}(r_{12})$ 或 $\mathrm{g}(r)$ 如下：

$$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{g}(r_{12})=\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{N}{V}\right)\mathrm{g}(r_{12})$$

$$\rho^{(2)}(r)=\left(\frac{N}{V}\right)^2\mathrm{g}(r)$$

$$\mathrm{p}^{(2)}(r)=\frac{1}{V^2}\mathrm{g}(r)$$

根据这些定义式，径向分布函数的含义可以阐述如下. 如果在任何体积元 $\mathrm{d}\tau_1$ 中出现一个分子的可几率显然是 $\left(\frac{N}{V}\right)\mathrm{d}\tau_1$ 的话，则上式给出，在与这个分子相距 $r$ 的体积元 $\mathrm{d}\tau_2$ 中出现另一个分子的可几率为

$$\left(\frac{N}{V}\right)\mathrm{g}(r)\mathrm{d}\tau_2$$

这样，在与任何一个分子相距 $r\to r+\mathrm{d}r$ 的间隔内出现另一个分子的可几率为

$$\left(\frac{N}{V}\right)\mathrm{g}(r)\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r$$

在一个稀薄的气体中，分子相互间的分布应该是完全相遇的，二重分布函数应为

$$\rho^{(2)}(r)=\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{N-1}{V}\right)\doteq\left(\frac{N}{V}\right)^2$$

从而得出径向分布函数 $\mathrm{g}(r)\equiv 1$. 但分子间的推斥力仍然要求，当 $r=r_0\to 0$ 时，$\mathrm{g}(r)\to 0$. 在液体的场合下，分子基本上是按照密堆积方式聚集在一起的，每个分子周围存在着近程秩序，它的周围存在着一个比较明显的第一配位圈和不那么明显的第二和第三配位圈，等等. 液体不同于晶体，其中分子在聚集中只体现了近程秩序，而远程秩序或点阵式的周期性却并不存在. 图 34-1 中示出液态氩在五个不同温度下的径向分布函数的实验曲线[①]. 从图中可见，分子间的推斥力要求，当 $r\to 0$ 时，$\mathrm{g}(r)\to 0$，而液体既没有远程秩序，$r\to\infty$ 时，$\mathrm{g}(r)\to 1$. 每一曲线都呈现若干与配位圈相对应的极大点. 这些径向分布函数的实验曲线是从液体对 X 射线的散射效应中得出的[②].

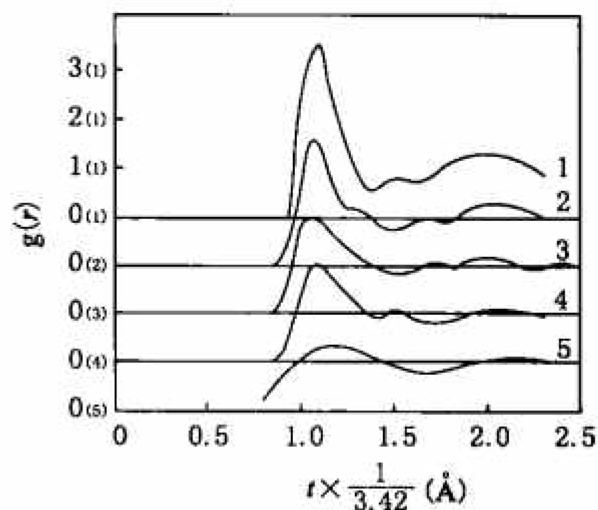



图 34-1 液态氩在五个不同温度下给出的径向分布函数的实验曲线，给出曲线 1、2、3、4 和 5 的温度各为 84.4，91.8，126.7，144.1 和 149.3°K

现在我们要在径向分布函数的基础上给出液体的热力学函数.

---

① de Boer, Rept. Prog. Phys., **12**, 369(1949).

② Eisenstein and Gingrich, *Phys. Rev.*, **58**, 307(1940); **62**, 261(1942).

我们先来考虑能量函数. 在正则系综中，离域相倚子体系的能量函数为

$$E = kT^2\left[\frac{\partial \ln\varphi}{\partial T}\right]_{N,V} = \frac{3}{2}NkT + kT^2\left[\frac{\partial \ln\varphi_K}{\partial T}\right]_V$$

式中

$$\varphi_K = \int_{(V)}\cdots\int e^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\,d\tau_1\cdots d\tau_N$$

而从这个构型积分公式中可以得出

$$\left[\frac{\partial\varphi_K}{\partial T}\right]_V = \int_{(V)}\cdots\int\frac{\partial}{\partial T}\left[e^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\right]d\tau_1\cdots d\tau_N$$
$$= \frac{1}{kT^2}\int_{(V)}\cdots\int U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\,e^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\,d\tau_1\cdots d\tau_N$$

并进一步得出

$$kT^2\left[\frac{\partial\ln\varphi_K}{\partial T}\right]_V = \frac{\int\cdots\int U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\,e^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\,d\tau_1\cdots d\tau_N}{\varphi_K}$$
$$= \overline{U}(T,V,N)$$

式中$\overline{U}(T,V,N)$ 显为体系的位能函数

$$U(q) = U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$$

在热力学参数为 $T,V,N$ 的正则系综中的平均. 这样，我们可以得出，体系的能量函数为

$$E = \frac{3}{2}NkT + \overline{U}(T,V,N)$$

现在考虑液体中分子间的互作用力仍为成对地作用的向心力，即体系的位能函数为

$$U(q) = U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \sum_{i>j}u(r_{ij})$$

这个位能函数总共包括$\dfrac{N(N-1)}{2}$ 项，每一项的正则系综平均都为

$$\overline{u(r_{21})} = \frac{\int\cdots\int u(r_{21})\,e^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\,d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N}{\varphi_K}$$
$$= \frac{\iint u(r_{21})\left[\int\cdots\int e^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\,d\tau_3\cdots d\tau_N\right]d\tau_1 d\tau_2}{\varphi_K}$$
$$= \iint u(r_{21})\,\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,d\tau_1 d\tau_2$$
$$= \frac{1}{V^2}\iint u(r_{21})\,\mathrm{g}(r_{12})\,d\tau_1 d\tau_2$$
$$= \frac{1}{V^2}\int d\tau_1\int u(r)\,\mathrm{g}(r)\cdot 4\pi r^2\,dr$$

$$= \frac{1}{V}\int_0^\infty u(r)g(r)\cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r$$

最后，我们可以给出，体系位能函数的正则系综平均为

$$\overline{U}(T,V,N) = \frac{N(N-1)}{2}\cdot\overline{u(r_{21})}$$

$$= \frac{1}{2}\cdot\frac{N^2}{V}\int_0^\infty u(r)g(r)\cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r$$

并进一步给出，体系的能量函数为

$$E = N\left[\frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\int_0^\infty u(r)g(r)\cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r\right]$$

根据正则系综公式，体系的压力公式应为

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\left[\frac{\partial \ln\varphi}{\partial V}\right]_{T,N} = kT\left[\frac{\partial \ln\varphi_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}$$

现设液体盛满在一个边长为 $a$ 和体积为 $V = a^3$ 的立方体容器中，体系的构型积分当可写成

$$\varphi_{\mathrm{K}} = \int_0^a\cdots\int_0^a \mathrm{e}^{-U(q)/kT}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}y_1\mathrm{d}z_1\cdots\mathrm{d}x_N\mathrm{d}y_N\mathrm{d}z_N$$

我们在这里要采取一个重要措施：我们要把坐标 $x_1,\cdots,z_N$ 换成相应的分数坐标. 我们先定义分子在容器中的分数坐标为

$$x'_i = \left(\frac{x_i}{a}\right)$$

$$y'_i = \left(\frac{y_i}{a}\right)$$

$$z'_i = \left(\frac{z_i}{a}\right)$$

这样，构型积分可写成

$$\varphi_{\mathrm{K}} = V^N\int_0^1\cdots\int_0^1 \mathrm{e}^{-U(q)/kT}\mathrm{d}x'_1\mathrm{d}y'_1\mathrm{d}z'_1\cdots\mathrm{d}x'_N\mathrm{d}y'_N\mathrm{d}z'_N = V^N\varphi'_{\mathrm{K}}$$

根据这个写法，我们可以得出

$$\left[\frac{\partial\varphi_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N} = NV^{N-1}\varphi'_{\mathrm{K}} + V^N\left[\frac{\partial\varphi'_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right] = \frac{N}{V}\varphi_{\mathrm{K}} + V^N\left[\frac{\partial\varphi'_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}$$

式中最值得推敲的是 $\left[\frac{\partial\varphi'_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}$. 在 $\varphi'_{\mathrm{K}}$ 中，坐标既都已化为分数坐标，就只有被积函数才会随了体积递变. 这样，我们可以得出

$$\left[\frac{\partial\varphi'_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N} = \int_0^1\cdots\int_0^1 \frac{\partial}{\partial V}[\mathrm{e}^{-U(q)/kT}]\mathrm{d}x'_1\cdots\mathrm{d}z'_N$$

$$= -\frac{1}{kT}\int_0^1\cdots\int_0^1\left[\frac{\partial U(q)}{\partial V}\right]_{x'_1,\cdots,z'_N}\mathrm{e}^{-U(q)/kT}\mathrm{d}x'_1\cdots\mathrm{d}z'_N$$

式中

$$\left[\frac{\partial U(\mathrm{q})}{\partial V}\right]_{x'_1,\cdots,z'_N}=\sum_{i>j}\frac{\mathrm{d}u(r_{ij})}{\mathrm{d}r_{ij}}\left[\frac{\partial r_{ij}}{\partial V}\right]_{x'_1,\cdots,z'_N}$$

分子间距离 $r_{ij}$ 可以先演化为

$$\begin{aligned}r_{ij}&=[(x_i-x_j)^2+(y_i-y_j)^2+(z_i-z_j)^2]^{\frac{1}{2}}\\&=V^{\frac{1}{3}}[(x'_i-x'_j)^2+(y'_i-y'_j)^2+(z'_i-z'_j)^2]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

这样，我们可以得出

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial r_{ij}}{\partial V}\right]_{x'_1,\cdots,z'_N}&=\frac{1}{3}V^{-\frac{2}{3}}[(x'_i-x'_j)^2+(y'_i-y'_j)^2+(z'_i-z'_j)^2]^{\frac{1}{2}}\\&=\frac{1}{3}\cdot\frac{r_{ij}}{V}\end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial U(\mathrm{q})}{\partial V}\right]_{x'_1,\cdots,z'_N}=\frac{1}{3V}\sum_{i>j}\frac{\mathrm{d}u(r_{ij})}{\mathrm{d}r_{ij}}r_{ij}$$

并进一步得出

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial\varphi'_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}&=-\frac{1}{3kTV}\int_0^1\cdots\int_0^1\left[\sum_{i>j}\frac{\mathrm{d}u(r_{ij})}{\mathrm{d}r_{ij}}r_{ij}\right]\mathrm{e}^{-U(\mathrm{q})/kT}\mathrm{d}x'_1\cdots\mathrm{d}z'_N\\&=-\frac{N(N-1)}{6kTV}\int_0^1\cdots\int_0^1\left[\frac{\mathrm{d}u(r_{21})}{\mathrm{d}r_{21}}r_{21}\right]\mathrm{e}^{-U(\mathrm{q})/kT}\mathrm{d}x'_1\cdots\mathrm{d}z'_N\\&=-\frac{N(N-1)}{6kTV^{N+1}}\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}u(r_{21})}{\mathrm{d}r_{21}}r_{21}\right]\mathrm{e}^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\mathrm{d}\tau_1\cdots\mathrm{d}\tau_N\\&=-\frac{N(N-1)}{6kTV^{N+1}}\iint\left[\frac{\mathrm{d}u(r_{21})}{\mathrm{d}r_{21}}r_{21}\right]\\&\qquad\left[\int\cdots\int\mathrm{e}^{-U(r_1,\cdots,r_N)/kT}\mathrm{d}\tau_3\cdots\mathrm{d}\tau_N\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=-\frac{N(N-1)\varphi_{\mathrm{K}}}{6kTV^{N+1}}\iint\frac{\mathrm{d}u(r_{21})}{\mathrm{d}r_{21}}r_{21}\mathrm{p}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=-\frac{\varphi_{\mathrm{K}}}{6kTV^{N+1}}\left(\frac{N}{V}\right)^2\iint\frac{\mathrm{d}u(r_{21})}{\mathrm{d}r_{21}}r_{21}\mathrm{g}(r_{21})\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=-\frac{\varphi_{\mathrm{K}}}{6kTV^{N}}\left(\frac{N}{V}\right)^2\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\mathrm{g}(r)\cdot4\pi r^3\mathrm{d}r\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial\varphi_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}&=\frac{N}{V}\varphi_{\mathrm{K}}-\frac{\varphi_{\mathrm{K}}}{6kT}\left(\frac{N}{V}\right)^2\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\mathrm{g}(r)\cdot4\pi r^3\mathrm{d}r\\&=\frac{N}{V}\varphi_{\mathrm{K}}\left[1-\frac{1}{6kT}\left(\frac{N}{V}\right)\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\mathrm{g}(r)\cdot4\pi r^3\mathrm{d}r\right]\end{aligned}$$

最后，我们得出，体系的压力公式为

$$P=kT\left[\frac{\partial\ln\varphi_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}=\frac{kT}{\varphi_{\mathrm{K}}}\left[\frac{\partial\varphi_{\mathrm{K}}}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1-\frac{1}{6kT}\left(\frac{N}{V}\right)\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\mathrm{g}(r)\cdot 4\pi r^3\mathrm{d}r\right]$$

上面我们为液体引出了能量和压力的公式.根据这些公式,我们可以从液体的径向分布函数 $\mathrm{g}(r)$ 和分子间成对互作用的位能函数 $u(r)$ 来表达液体的能量函数和压力函数.我们还应该进一步表达液体的自由能函数 $F(T,V,N)$.而只要我们能掌握液体的径向分布函数随温度和密度递变的关系,我们就可以按下列二式积分后得出液体的自由能函数 $F(T,V,N)$:

$$d\left[\frac{F_{V,N}(T)}{T}\right]=Ed\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$d\left[\frac{F_{T,N}(V)}{N}\right]=-Pd\left(\frac{V}{N}\right)$$

这样,我们在原则上是可以从径向分布函数取得液体的全部热力学函数的,而液体的径向分布函数在原则上也是可以在实验中测定以及从分子间互作用位能函数中计算出来的.但在实践中,目前的情况还并不这样美好.在实验方面,X 射线散射效应给出的径向分布函数还没有达到上述目的所要求的精确度.在理论计算方面,理论家已经立出了若干积分方程,通过这些方程可以从合适的分子间互作用函数 $u(r)$ 中求算径向分布函数 $\mathrm{g}(r)$.而在这个方面,人们虽然已经取得了某些成果,但目前也还不是得心应手的.

与其说本章中系统地介绍了液体的统计理论,还不如说,我们在这里交待了统计理论究竟可以在液体的问题上有些什么作为.而在这个意义上,我们在本章中阐明了相当状态原理和褚鲁统规则等的来历,并交待了若干能帮助我们把液体的情况概括成配分函数的模型和方法.在 § 33 中介绍的似晶体模型将在第十四章中讨论溶体时进一步得到应用.

## 习　题

Ⅻ-1　请根据范德华方程

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=kT$$

推引下列公式和简化状态方程:

(1) $v_c=3b, P_c=\frac{a}{27b^2}, T_c=\frac{8a}{27bk}$

(2) $\left(v_r-\frac{1}{3}\right)\left(P_r+\frac{3}{v_r^2}\right)=\frac{8}{3}T_r$

Ⅻ-2　请根据伯特洛方程

$$\left(P+\frac{a}{Tv^2}\right)(v-b)=kT$$

推引下列公式和方程:

(1)$v_c = 3b, P_c = \sqrt{\dfrac{ak}{216b^3}}, T_c = \sqrt{\dfrac{8a}{27bk}}$

(2)$\left(v_r - \dfrac{1}{3}\right)\left(P_r + \dfrac{3}{T_r v_r^2}\right) = \dfrac{8}{3}T_r$

(3)$P = \dfrac{NkT}{V}\left[1 + N\left(b - \dfrac{a}{kT^2}\right)\left(\dfrac{1}{V}\right) + (Nb)^2\left(\dfrac{1}{V}\right)^2 + (Nb)^3\left(\dfrac{1}{V}\right)^3 + \cdots\right]$

(4)$B(T) = \dfrac{NkT_c}{8P_c}\left[1 - \dfrac{27}{8}\left(\dfrac{T_c}{T}\right)^2\right]$

Ⅻ-3　请阐述,范德华方程

$$P = \frac{NkT}{V}\left[1 + N\left(b - \frac{a}{kT}\right)\left(\frac{1}{V}\right) + (Nb)^2\left(\frac{1}{V}\right)^2 + (Nb)^3\left(\frac{1}{V}\right)^3 + \cdots\right]$$

既是一个分子成对互作用和位能函数约如图 30-3 中所示的不完全气体的状态方程,同时也是一个能在一定程度上适用于稠密气体和液体的经验状态方程.请进一步阐明,范德华方程既是符合相当状态原理的,那么稠密气体和液体在遵守范德华方程的程度上,也就会遵守相当状态原理.

Ⅻ-4　请论证,只要体系中分子间的互作用可以归纳为成对作用的双倒幂位能函数

$$u(r) = u_0\left[\frac{m}{n-m}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n - \frac{n}{n-m}\left(\frac{r_0}{r}\right)^m\right],$$

而且正则配分函数可以写成积分的形式的话,这样的体系就一定会给出相当状态原理.

Ⅻ-5　请按照图 33-1 中的立方最密堆积引出液体的克分子自由体积公式

$$\widetilde{V}_f = \frac{4}{3}\pi \cdot \sqrt{2}(\widetilde{V}^{1/3} - \widetilde{V}_0^{1/3})^3$$

式中液体的零点克分子体积$\widetilde{V}_0 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}N_o d^3$,并请进一步引出公式

$$(\widetilde{V}^{1/3} - \widetilde{V}_0^{1/3}) = \frac{R}{\widetilde{V}^{2/3}\left(\dfrac{\partial \widetilde{S}}{\partial \widetilde{V}}\right)_T}$$

和克分子自由体积公式

$$\widetilde{V}_f = \frac{4\sqrt{2}\pi R^3}{3\,\widetilde{V}^2\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V^3}$$

Ⅻ-6　金属的克原子熔化熵一般约为

$$\Delta S \simeq 1.7 - 2.3 \text{ 熵单位}$$

请对此有所阐明.

Ⅻ-7　化合物 $Ag_2HgI_4$ 在 50℃ 下若进行下列相变:



$$Ag_2HgI_4 \rightarrow (Ag_{1/2}Hg_{1/4}O_{1/4})_4I_4$$

(四方晶系,黄色)　(立方晶系,红色)

请论证在这个相变中,熵变化的上下限约为

$$\Delta S = 6R\ln 2 \rightarrow (4\ln 2 + 3)R$$

Ⅻ-8　请从液体的自由体积理论来阐明楮鲁统规则.

Ⅻ-9　请阐明分布函数 $p^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$,$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$,$p^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$,$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 和 $g(r)$ 等的意义.

Ⅻ-10　现在考虑一个立方面心点阵结构,每个点阵点代表一个氩原子的中心,立方单胞的 $a=5.4\text{Å}$,请画出这个结构的径向分布图.

Ⅻ-11　请论证,对偏离理想状态不多的不完全气体来说,第二维里系数公式当为

$$B(T)=-\frac{N}{6kT}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\mathrm{g}(r)\cdot 4\pi r^3\,\mathrm{d}r$$

与 Ⅺ-5 中得出的公式

$$B(T)=-\frac{N}{6kT}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}=\mathrm{e}^{-u(r)/kT}\cdot 4\pi r^3\,\mathrm{d}r$$

对比后可以得出,不完全气体的径向分布函数为

$$\mathrm{g}(r)=\mathrm{e}^{-u(r)/kT},$$

请对这个结果的意义有所阐明.为什么这个结果并不适用于稠密的气体?

Ⅻ-12　现在考虑一个不完全气体,它的径向分布函数设为

$$\mathrm{g}(r)=\mathrm{e}^{-u(r)/kT}$$

则请论证下列结果:

(1) $$\frac{F_{V',N}(T)}{T}-\frac{F_{V',N}(T')}{T'}=\frac{3}{2}Nk\ln\frac{T'}{T}-\frac{1}{2}Nk\left(\frac{N}{V'}\right)\int_0^{\infty}(\mathrm{e}^{-u/kT}-\mathrm{e}^{-u/kT'})\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$$

(2) $$\frac{F_{T,N}(V)}{N}-\frac{F_{T,N}(V')}{N}=kT\ln\left(\frac{V'}{V}\right)-\frac{1}{6}\left(\frac{N}{V}-\frac{N}{V'}\right)\int_0^{\infty}u'\mathrm{e}^{-u/kT}\cdot 4\pi r^3\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(3) 当 $T'$ 或 $V'\to\infty$ 时,

$$\frac{F_{V',N}(T')}{T'}=Nk\ln\left(\frac{N}{V'}\right)-Nk\ln(Q_{\mathrm{Tr}}^{*}\mathrm{e})$$

$$\frac{F_{V',N}(T)}{T}=Nk\ln\left(\frac{N}{V'}\right)-Nk\ln(Q_{\mathrm{Tr}}^{*}\mathrm{e})-\frac{1}{2}Nk\left(\frac{N}{V'}\right)\int_0^{\infty}[\mathrm{e}^{-u/kT}-1]\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\frac{F_{T,N}(V')}{N}=kT\ln\left(\frac{N}{V'}\right)-kT\ln(Q_{\mathrm{Tr}}^{*}\mathrm{e})-\frac{1}{2}kT\left(\frac{N}{V'}\right)\int_0^{\infty}[\mathrm{e}^{-u/kT}-1]\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\frac{F_{T,N}(V)}{N}=kT\ln\left(\frac{N}{V}\right)-kT\ln(Q_{\mathrm{Tr}}^{*}\mathrm{e})-\frac{1}{2}kT\left(\frac{N}{V}\right)\int_0^{\infty}[\mathrm{e}^{-u/kT}-1]\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}-\frac{1}{6}\left(\frac{N}{V}\right)\int_0^{\infty}u'\mathrm{e}^{-u/kT}\cdot 4\pi r^3\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

(4) $$F(T,V,N)=-kT\ln\frac{Q^N}{N!}-\frac{1}{2}NkT\left(\frac{N}{V}\right)\int_0^{\infty}[\mathrm{e}^{-u/kT}-1]\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}-\frac{1}{6}\left(\frac{N^2}{V}\right)\int_0^{\infty}u'\mathrm{e}^{-u/kT}\cdot 4\pi^{r^3}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

Ⅻ-13*　现设体系的位能函数和构型积分各为

$$U_N(\mathrm{q})=\sum_{N\geqslant i>k\geqslant 1}u(r_{ik})$$

$$\varphi_K(N) = \int\cdots\int e^{-U_N(q)/kT}d\boldsymbol{\tau}_1\cdots d\boldsymbol{\tau}_N$$

现在定义下列两个新函数：

$$U_N(q_1,\xi_1) = \sum_{j=2}^{N}\xi_1 u(r_{1j}) + \sum_{2\leqslant i<k\leqslant N} u(r_{ik})$$

$$\varphi_K(N,\xi_1) = \int\cdots\int e^{-U_N(q,\xi_1)/kT}d\boldsymbol{\tau}_1\cdots d\boldsymbol{\tau}_N$$

式中 $\xi_1$ 称为分子 1 的偶合参数. 请论证下列公式：

(1) $\dfrac{\partial U_N(q,\xi_1)}{\partial\xi_1} = \sum_{j=2}^{N}u(r_{1j})$

(2) $\varphi_K(N,1) = \varphi_K(N)$

(3) $\varphi_K(N,0) = V\varphi_K(N-1)$

(4) $\mu = F_N(T,V) - F_{N-1}(T,V) = -kT\ln\dfrac{\varphi_K(N)}{\varphi_K(N-1)}$

$\qquad + kT\ln N - kT\ln Q_{Tr}^{*}$

(5) $\ln\dfrac{\varphi_K(N)}{\varphi_K(N-1)} = \ln V + \int_0^1\dfrac{\partial[\ln\varphi_K(N,\xi_1)]}{\partial\xi_1}d\xi_1$

(6) $\dfrac{\partial[\ln\varphi_K(N,\xi_1)]}{\partial\xi_1} = -\dfrac{N}{VkT}\int u(r)g(r,\xi_1)\cdot 4\pi r^2dr$,

式中

$$g(r,\xi_1) = V^2\cdot\frac{\int\cdots\int e^{-U(q,\xi_1)/kT}d\boldsymbol{\tau}_3\cdots d\boldsymbol{\tau}_N}{\varphi_K(N,\xi_1)}$$

(7) $\dfrac{\mu}{kT} = \ln\dfrac{N}{Q} + \dfrac{N}{VkT}\int_0^\infty\int_0^1 u(r)g(r,\xi_1)\cdot 4\pi r^2 d\xi_1 dr$

$$\lambda = e^{\mu/kT} = \frac{N}{Q}\exp\left[\frac{N}{VkT}\int_0^\infty\int_0^1 u(r)g(r,\xi_1)\cdot 4\pi r^2d\xi_1dr\right]$$

[参阅　Davidson, Statistical Mechanics(1962), 476—479 页.]

Ⅻ-14*　现在考虑一个不完全气体，它的径向分布函数设为

$$g(r,\xi) = e^{-\xi u(r)/kT}$$

则请引出逸度公式

$$f = \frac{NkT}{V}\exp\left[\frac{N}{VkT}\int_0^\infty\int_0^1 u(r)g(r,\xi)\cdot 4\pi r^2d\xi dr\right] = \frac{NkT}{V}e^{-N\beta_1/V}$$

Ⅻ-15*　现在定义平均力的位能函数 $\mathscr{W}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 如下：

$$g(r_{12}) = V^2P^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = e^{-\mathscr{W}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)/kT}$$

(1) 请引出方程

$$\nabla_1\mathscr{W}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \frac{\int\cdots\int\nabla_1U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)e^{-U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)/kT}d\tau_3\cdots d\tau_N}{\int\cdots\int e^{-U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)/kT}d\boldsymbol{\tau}_3\cdots d\boldsymbol{\tau}_N}$$

式中

$$\nabla_1 = \boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x_1} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y_1} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z_1}$$

(2) 现设在构型 $\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N$ 中,分子 $\alpha$ 所受的力为 $\boldsymbol{F}_\alpha$,则请论证

$$\boldsymbol{F}_\alpha = -\nabla_\alpha U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N),$$

并请进一步阐述,$-\nabla_1\mathscr{W}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 和 $-\nabla_2\mathscr{W}^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 代表一种怎样的平均力?

Ⅻ-16* 　请参阅有关文献后推引刻克武德(Kirkwood)积分方程

$$-kT\ln g(R,\xi) = \xi u(R) + \frac{2\pi N}{RV}\int_0^\infty r[g(r)-1]\left\{\int_0^\xi\int_{|R-r|}^{R+r} su(s)g(s,\xi)\,\mathrm{d}s\mathrm{d}\xi\right\}\mathrm{d}r,$$

并请阐述这个积分方程的作用.

[参阅　Hill,Statistical Mechanics(1956),198—204 页.]

# 第十三章　晶　　体

在物质的聚集状态中，晶态是一种明确而有代表性的极限状态. 应该说，晶态的运动形式和结构特征是比较明确的. 晶体的热运动主要是振动. 我们将在第三章的基础上进一步讨论晶体的振动和比热问题. 在晶体结构方面，我们将首先探讨点阵周期性以及偏离这种周期性的热力学原因，然后着重介绍有关晶体中有序 - 无序转化和热缺陷的统计理论. 为此，我们将在这里交待并应用以单维点阵为基础和只考虑最近邻作用的易兴(Ising) 模型(1925). 我们已在第八章中涉及过晶体的有序 - 无序转化问题. 我们在第九章的 §26 中曾谈到，晶体中的电子如何分布在能带中，而晶体的电子能级所以具有能带构造，也与晶体结构的点阵周期性有关.

## §35　晶体的振动和比热

晶体的热运动主要是振动. 处理晶体振动的统计公式以及所依据的模型都可以通过晶体比热的测定来予以检验.

在第三章 §6 中，我们已经交待了晶体的爱因斯坦模型和德拜模型以及它们给出的比热公式. 在那里我们还没有机会对这些模型和公式的根据以及它们给出的结果进行充分的分析，我们正好在这里回来开展这个工作.

在第十章的 §27 中，我们曾经指出，就热运动来说，一个由 $N$ 个原子组成的晶体可以看成一个拥有 $3N$ 个简正振动方式的体系，它的正则配分函数为

$$\varphi = \prod_{i=1}^{3N}\left[\sum_{v_i=0}^{\infty} e^{-h\nu_i(v_i+\frac{1}{2})/kT}\right] = \prod_{i=1}^{3N}\left[\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}\right]$$

而概括晶体振动方式的经典模型、爱因斯坦模型和德拜模型都是从这里开始分道扬镳的. 为什么这样说呢?按照经典模型，我们可以假设

$$h\nu_i \ll kT\,, i = 1,2,\cdots,3N$$

然后从上式得出杜隆 - 珀替定律公式. 爱因斯坦模型中假设，晶体中的 $N$ 个原子宛如用相同的弹簧系在 $N$ 个点阵点上的质点，而晶体本身相当于 $3N$ 个基本频率相同的单维振子所组成的体系. 这样，对爱因斯坦晶体来说，上式中的 $3N$ 个简正振动频率应该是相同的，即

$$h\nu_1 = h\nu_2 = \cdots = h\nu_i = \cdots = h\nu_{3N} = k\Theta_E$$

式中 $\Theta_E$ 称为晶体的爱因斯坦温度. 而在德拜模型中，晶体的 $3N$ 个简正振动频率是按照下式分布在频率区间 $\nu = 0 \rightarrow \nu_D$ 中的：

$$n(\nu)\mathrm{d}\nu = 9N\frac{\nu^2}{\nu_D^3}\mathrm{d}\nu$$

而 $\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$ 称为晶体的德拜温度.下面我们要对这些模型的根据和适用范围有所考查和分析.

晶体振动方式的经典模型适用于高温极限.只要在高温极限中,晶体的 $3N$ 个简正振动方式一定会给出正则配分函数

$$\varphi = \prod_{i=1}^{3N}\left[\frac{kT}{h\nu_i}\right]$$

并为晶体给出振动能和振动比热如下:

$$E_V = 3NkT$$

$$C_V = 3Nk$$

在其他温度区间中,经典模型显然是要不得的.

相对于经典模型,考虑了振子能谱量子化的爱因斯坦模型是一个基本上可以适用于整个温度区间的简单模型.从图 6-2 中可见,模型如此简单的爱因斯坦晶体的振动比热曲线竟然也能在整个温度区间中给出合理的轮廓.这个结果只能说明,在处理非高温极限场合下的晶体振动比热问题时,正如普朗克处理黑体辐射问题时那样,如实反映振子能谱量子化的考虑是何等重要.但进一步考查爱因斯坦模型时,我们就会发觉,这个简单模型在概括晶体的振动方式时却对晶体的真实情况简单化得有些过分.图 35-1 中示出,爱因斯坦模型给出的比热曲线虽然具有合理的轮廓和高温极限值,但与金刚石在非低温极限场合下的比热数据对比起来,仍然存在着一定的分歧.爱因斯坦模型假设,构成晶体的 $N$ 个原子宛如 $N$ 个相同的相互独立的三维振子,而实际上把晶体中 $N$ 个原子维持在它们平衡位置上的作用力起源于原子结合成晶体的互作用.因此,把晶体中 $N$ 个原子看成相互独立的相同的

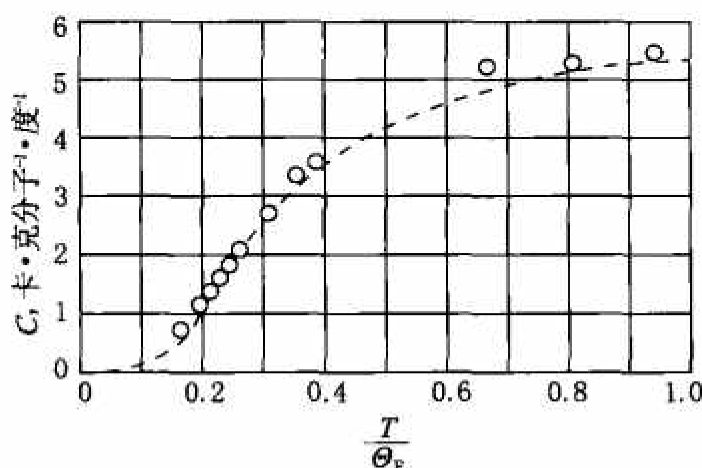



图 35-1　金刚石的比热数据和按照爱因斯坦模型计算出来的比热曲线(比热曲线的爱因斯坦温度 $\Theta_E = 1320°K$)

振子显然是不妥当的.在这个问题上,第四章的 §10 中处理多原子分子振动方式

的结果可以为我们提供不少启示. 在那里已经指出, 一个非直线型 $n$ 原子分子的振动可以分解为 $(3n-6)$ 个独立的简正振动方式, 但并无所谓独立的独个原子的振动. 因此, 进一步修正爱因斯坦模型的方向应该是把晶体的振动分解为 $3N-6 \doteq 3N$ 个简正振动方式, 而德拜模型正是在这个方向上前进了一步.

### 35-1 连续介质模型和德拜晶体比热公式的推引

上面的分析指出, 晶体的振动既然可以归结为 $3N$ 个独立的简正振动方式, 那么晶体的比热问题就可以归结为如何取得晶体 $3N$ 个简正振动方式的基本频率的问题. 德拜考虑到, 晶体的 $3N$ 个简正振动方式可能相当于 $3N$ 个分布在频率区间 $\nu = 0 \rightarrow \nu_D$ 中的波动, 而如果这些波动是波长要比晶体中的原子间距离大得多的弹性振动波, 就可以把晶体看成一个连续的介质, 而晶体的每一个基本振动方式相当于这样的晶体根据驻波条件给出的一个驻波. 根据这样的原则, 我们就可不难得出德拜模型中的频率分布函数. 在第九章 §26 中讨论空腔辐射时, 我们已经为一个边长为 $l$ 的立方体空腔交待了驻波条件. 这样的条件也当适用于边长为 $l$ 的立方体晶体. 因此, 对一个体积为 $V$ 的晶体来说, 分布在频率区间 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 内的驻波数当为

$$n'(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu$$

式中 $V$ 为晶体的体积, $c$ 为波动在晶体中的传播速度. 而一个频率为 $\nu$ 的弹性波, 可以是一个传播速度为 $c_T$ 的横波, 而一个横波又可以有两个不同的偏振状态, 这个弹性波也可以是一个传播速度为 $c_L$ 的纵波. 以后, 我们还将论述, 在连续的介质中, 弹性波的传播速度并不随频率和波长递变. 这样, 上面得出的频率分布函数可以进一步演化为

$$n(\nu)d\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right)\nu^2 d\nu$$

根据这个函数, 我们可以按照方程

$$\int_0^{\nu_D} n(\nu)d\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right)\int_0^{\nu_D}\nu^2 d\nu = 3N$$

给出晶体的德拜频率

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V}\left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right)^{-1}$$

最后, 我们可以给出德拜的频率分布函数如下:

$$n(\nu)d\nu = 9N\frac{\nu^2}{\nu_D^3}d\nu$$

根据上面得出的德拜频率分布函数, 我们可以给出, 晶体正则配分函数的对数为

$$\begin{aligned}\ln\varphi &= \ln\left\{\prod_{i=1}^{3N}\left[\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}\right]\right\}\\ &= -\frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}h\nu_i + \sum_{i=1}^{3N}\ln\left(\frac{1}{1-e^{-h\nu_i/kT}}\right)\\ &= -\frac{(E_V)_0}{kT} - \int_0^{\nu_D} n(\nu)\ln(1-e^{-h\nu/kT})\,d\nu\\ &= -\frac{(E_V)_0}{kT} - \frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2\ln(1-e^{-h\nu/kT})\,d\nu\end{aligned}$$

式中$(E_V)_0$为晶体的零点振动能. 晶体的振动能为

$$\begin{aligned}E_V &= kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial R}\right)_{V,N}\\ &= (E_V)_0 + \frac{9Nh}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\\ &= (E_V)_0 + 9NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}\end{aligned}$$

式中 $x=\dfrac{h\nu}{kT}$. 晶体的振动比热为

$$\begin{aligned}C_V &= \left(\frac{\partial E_V}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{9Nh^2}{kT^2\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\frac{e^{h\nu/kT}\nu^4\,d\nu}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}\\ &= 3Nk\left[3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^x x^4\,dx}{(e^x-1)^2}\right]\end{aligned}$$

图 6-2 中的德拜曲线示出了上式括号中的函数随$\left(\dfrac{T}{\Theta_D}\right)$递变的情况. 在高温极限场合下,德拜晶体的振动能公式可以简化为

$$\begin{aligned}E_V &= (E_V)_0 + 9NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3\,dx}{(1+x+\cdots)-1}\\ &\doteq (E_V)_0 + 3NkT\end{aligned}$$

从而可以得出晶体振动比热的杜隆 - 珀替定律公式

$$C_V = 3Nk$$

在低温极限下,德拜晶体的振动能公式给出

$$\begin{aligned}E_V &\doteq (E_V)_0 + 9NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}\\ &= (E_V)_0 + 9NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\cdot\left(\frac{\pi^4}{15}\right)\end{aligned}$$

从而给出晶体振动比热的低温极限公式

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 Nk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

$$\frac{C_V}{3Nk} = 77.93\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

这个公式就是德拜立方定律公式.如果德拜模型本身没有问题,这个低温极限公式若应用在温度区间 $T = 0 \to \frac{\Theta_D}{12}$ 内时,误差当不致超过 1%.

在图 6-2 中,德拜比热公式中的函数

$$\frac{C_V}{3Nk} = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4 \, dx}{(e^x - 1)^2}$$

与爱因斯坦比热公式中的函数

$$\frac{C_V}{3Nk} = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

是在 $\Theta_D = \Theta_E$ 的基础上进行对比的.从图中可见,德拜曲线位于爱因斯坦曲线之上.这一情况显然与德拜模型为晶体考虑了一系列频率低于 $\nu_D$ 和 $\nu_E$ 的振动方式有关.图中的这两个曲线代表着很不相同的频率分布函数,但它们却具有很相仿佛的轮廓,而且除低温区间以外,相互之间的分歧也不能说很大.这一情况说明,频率分布函数的具体形式对晶体在非低温区间内的比热性质所施的影响,并不显得是那么关键的.实际上,德拜比热理论与晶体比热的实验结果之间已经很为一致.图 35-2 示出十八种晶体的比热实验值与德拜理论曲线的对比,而为这十八种晶体采用的德拜温度值则列于表 35-1 中①.图 35-2 中的曲线 Ⅰ,Ⅱ 和 Ⅲ 实际上是相同的德拜曲线,只是为了避免代表实验值的点过于拥挤,才分成三组按相互稍稍错开的坐标轴表出的曲线②.从图 35-2 中的情况可以窥见,德拜理论曲线与晶体比热实验值是符合得很好的.为了检验德拜理论,我们可以根据公式

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V}\left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right)^{-1}$$

直接求算德拜温度 $\Theta_D$,而根据弹性力学理论,立方晶体中弹性波的两个传播速度各为

$$c_T = \sqrt{\frac{3(1 - 2\sigma)}{2\rho\kappa(1 + \sigma)}}$$

$$c_L = \sqrt{\frac{3(1 - \sigma)}{\rho\kappa(1 + \sigma)}}$$

式中 $\rho$ 和 $\kappa$ 各为晶体的密度和压缩系数,$\sigma$ 为它的泊松(Poisson)比③.表 35-1 中放在括号中的德拜温度值是按照这个方法直接计算出来的.

---

① Schrödinger, *Phys. Z.*, **20**, 420, 450, 497, 523(1919).

② Born and Huang(黄昆), Dynamical Theory of Crystal Lattices(1954), 43.

③ 王竹溪,统计物理学导论(1956), 273 ~ 276.

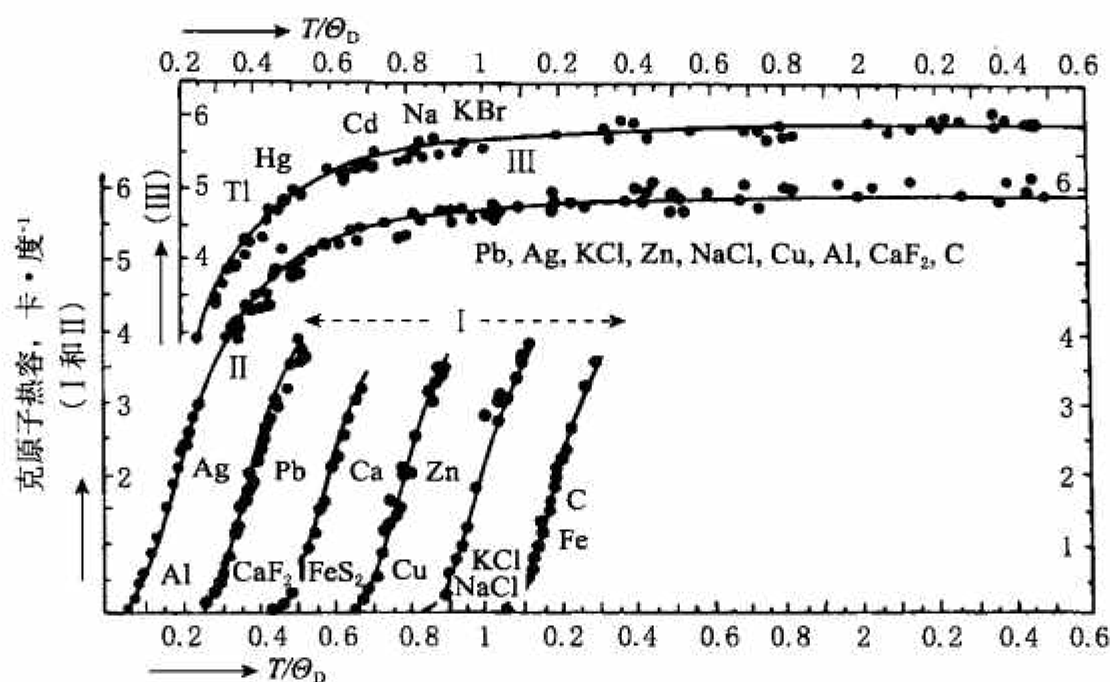



图 35-2　十八种晶体的比热实验值与德拜理论曲线

**表 35-1　十八种晶体的德拜温度值**

| 晶　体 | Pb | Tl | Hg | I | Cd | Na | KBr | Ag | Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Theta_D$ | 88 (73) | 96 | 97 | 106 | 168 | 172 | 177 | 215 (216) | 226 |
| 晶　体 | KCl | Zn | NaCl | Cu | Al | Fe | $CaF_2$ | FeS | C |
| $\Theta_D$ | 230 | 235 | 281 | 315 (335) | 398 (405) | 453 | 474 | 645 | 1860 |

虽然这样，德拜理论仍然不是一个完全的理论. 从德拜模型所代表的物理图象来看，仍然存在着把晶体看成连续介质的毛病. 对频率较低和波长比晶体中原子间距离（$10^{-8}$ 厘米）大得多的弹性波来说；晶体是可以看成一个连续介质的. 但一般晶体的德拜温度为 $\Theta_D \sim 500$°K，德拜频率为

$$\nu_D = \frac{k\Theta_D}{h} \doteq 2.1 \times 10^{10}\Theta_D \sim 10^{13} \text{ 秒}^{-1}$$

而晶体中弹性波的两种传播速度和声速 $c_s$ 都称为 $10^5$ 厘米 · 秒$^{-1}$，从而可以得出，德拜频率所代表的弹性波的波长约为 $10^{-8}$ 厘米，正好相当于晶体中的原子间距离. 因此，德拜理论根据晶体的连续介质模型虽然得出了 $3N$ 个振动频率，但对它所给出的高频区间来说，晶体已经不能认为是一种连续的弹性介质，而应该是一种粒性很为明显的点阵结构了. 德拜模型的这个缺陷在它给出的比热公式中的确也有相应的反映. 我们可以根据前面的德拜比热公式和某一种晶体在各个温度下给出的比热实验值求算这个晶体在这些温度下的 $x = \frac{h\nu}{kT}$ 值和德拜温度值. 要是德拜理论本身是正确的话，这样得出的德拜温度值应该在比热实验误差限度内不随晶

体的温度而改变，而对一般晶体来说，实际情况却并不这样．图 35-8 中的曲线是按照这个方法为 NaCl 晶体从它的比热实验值中计算出来的德拜温度值．看来，进一步修正德拜模型的关键在于以点阵结构模型来取代连续介质模型．我们在这里不拟详细交待这样的晶体振动和比热理论，但在单维模型上对比一下点阵结构和连续介质的振动方式，应该是有启发意义的．

## 35-2 晶体振动的点阵结构模型

现在我们先来考虑一个无限的单维点阵结构，点阵周期为 $a$，每个单胞中只有一个质量为 $m$ 的原子，约如图 35-3 中所示．现在设想原子结合力的效果宛如在每一对相邻原子之间有一个弹力常数为 $f$ 的虎克弹簧，即只考虑最近邻间的互作用．并设序数为 $n-1$，$n$ 和 $n+1$ 的原子的平衡位置各为

$$\alpha_{n-1} = (n-1)a$$
$$\alpha_n = na$$
$$\alpha_{n+1} = (n+1)a$$

而它们偏离平衡位置的位移各为 $x_{n-1}$，$x_n$ 和 $x_{n+1}$，约如图中所示．这样的三个原子可以代表点阵结构中任何三个相邻的原子．这样，我们可以为原子 $n$ 给出运动方程如下：

$$m\ddot{x}_n = -f\cdot(x_n - x_{n-1}) - f\cdot(x_n - x_{n+1}),$$
$$m\ddot{x}_n = f\cdot(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n),$$
$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

现在考虑一下由下列函数代表的行波传播于这个点阵结构中：

$$x_n(t) = A\cos 2\pi(k\alpha_n - \nu t)$$
$$= A\cos 2\pi(kna - \nu t),$$
$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

式中 $A$ 为振幅，$\nu$ 为频率，$k$ 为波长的倒数，称为传播常数．根据这个函数，我们可以给出

$$\ddot{x}_n = -4\pi^2\nu^2 A\cos 2\pi(kna - \nu t)$$
$$x_{n-1} = A\cos 2\pi[(kna - \nu t) - ka]$$
$$x_{n+1} = A\cos 2\pi[(kna - \nu t) + ka]$$
$$x_n = A\cos 2\pi(kna - \nu t)$$

代入上面的运动方程中后，我们可以进一步得出

$$-4\pi^2\nu^2 m = f\cdot(2\cos 2\pi ka - 2)$$
$$4\pi^2\nu^2 m = 4f\cdot\sin^2\pi ka$$
$$\nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\sin\pi ka$$

这个结果的意义值得注视. 它首先指出，不是任何频率的行波都是能在这个直线点阵结构中传播的，而能在其中传播的行波当隶属下列频率区间：

$$\nu = 0 \to \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

但对无限的点阵结构来说，频率并不受到量子化，从而是连续的. 因此，在上述有限的频率区间中，频率以及相应的振动方式的数目却是无限的. 其次，在这样的点阵结构中传播的行波的频率也并不与传播常数成正比. 最后，鉴于正弦函数为一周期函数，我们不妨把传播常数局限在区间 $k=-\frac{1}{2a}\to+\frac{1}{2a}$ 中. 关于这些情况可参阅图 35-4. 下面我们将先处理有限点阵结构的振动问题，然后再进一步探讨上述结果的意义.

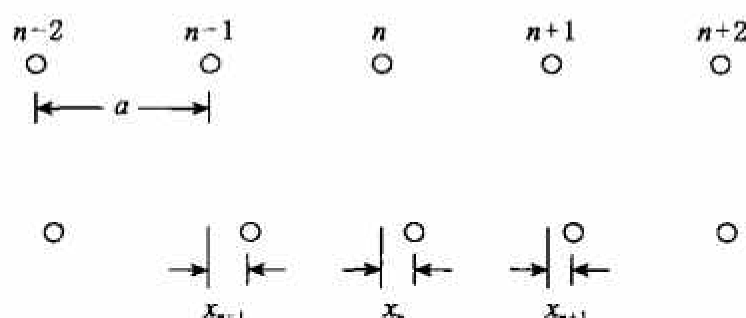



图 35-3　一个单维点阵结构

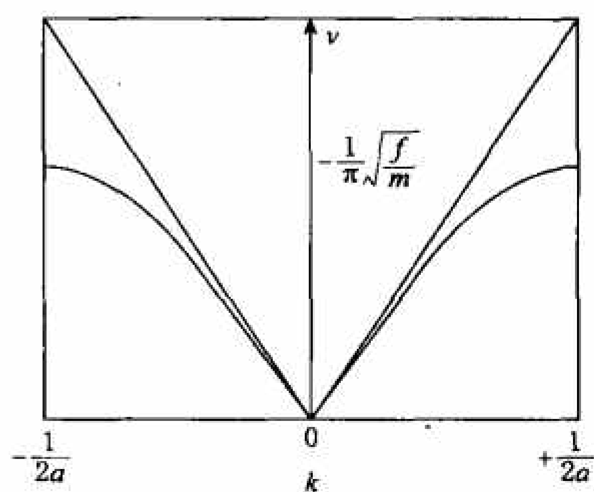



图 35-4　在一个无限的点阵结构中弹性波的频率随传播常数递变的情况

现在考虑一个实际的单维晶体，它实际上是一个有限的单维点阵结构. 现设它的周期仍为 $a$，原子的质量仍为 $m$，情况仍约如图 35-3 中所示. 但在这里原子的总数是有限的，设为 $(N+1)$，而 $N$ 仍为一个大数. 而在这 $(N+1)$ 个原子中，第一个和最后一个被固定在它们的平衡位置上，而其余的 $(N-1)$ 个原子可以进行振动. 这样，我们可以为序数是 $n$ 的原子给出运动方程

$$m\ddot{x}_n = f\cdot(x_{n-1}+x_{n+1}-2x_n),$$
$$n = 0,1,2,\cdots,N$$

能满足这个运动方程的解可以纳入下列形式中：

$$x_n(t) = A_1\cos 2\pi(|k|na-\nu t+\delta_1)$$
$$+A_2\cos 2\pi(-|k|na-\nu t+\delta_2)$$
$$n=0,1,2,\cdots,N$$

函数中的两个项分别代表两个频率相同和对向传播的行波，其中 $2\pi\delta_1$ 和 $2\pi\delta_2$ 分别代表它们的起始周相. 这个解应该适用于结构中的每一个原子. 这样，我们首先可以为序数是 0 和 $N$ 的原子给出

$$x_0(t) \equiv 0$$
$$x_N(t) \equiv 0$$

这样的两个条件一般称为驻波的边界条件. 根据第一个边界条件,我们可以进一步得出

$$A_1 = -A_2$$
$$\delta_1 = \delta_2$$

既然这两个行波的起始周相必须是相等的,我们就可以不妨把它们取为零. 这样,上面的解可以简化为

$$x_n(t) = 2A_1 \sin 2\pi \mid k \mid na \cdot \sin 2\pi\nu t,$$
$$n = 0,1,2,\cdots,N$$

这个函数显然代表一个驻波. 图 35-5 中示出一个这样的驻波. 根据这个函数,我们可以给出

$$\ddot{x}_n = -4\pi^2\nu^2 x_n$$
$$x_{n-1} + x_{n+1} = 2A_1 \sin 2\pi\nu t[\sin 2\pi \mid k \mid (n-1)a + \sin 2\pi \mid k \mid (n+1)a]$$
$$= 2\cos 2\pi \mid k \mid a \cdot x_n$$

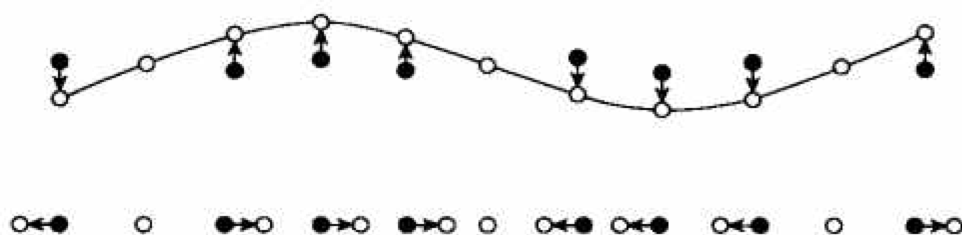


图 35-5　单维晶体中一个驻波的示意图

代入上面的运动方程中后,我们可以得出

$$-4\pi^2\nu^2 m = f \cdot (2\cos 2\pi \mid k \mid a - 2)$$

从而我们重新得出了前面已经得出过的频率区间公式

$$\nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} \sin\pi \mid k \mid a$$

这个公式不但把驻波的频率局限在区间 $\nu = 0 \rightarrow \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$ 中,也把传播常数局限在间隔 $\mid k \mid = 0 \rightarrow \frac{1}{2a}$ 中了. 现在我们可以再回来从上面给出的第二个边界条件中得出

$$x_n(t) = 2A_1 \sin 2\pi \mid k \mid Na \cdot \sin 2\pi\nu t \equiv 0$$

并进一步得出

$$\sin 2\pi \mid k \mid Na = 0,$$
$$2\pi \mid k \mid Na = j\pi, j = (0),1,2,3,\cdots$$

$$|k| = \frac{j}{2Na}, \qquad j = (0), 1, 2, 3, \cdots$$

根据上述驻波给出的频率和传播常数区间的公式，我们最后可以得出

$$\nu_j = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\sin\frac{j\pi}{2N},$$

$$|k|_j = \frac{j}{2Na},$$

$$j = 1, 2, 3, \cdots, (N-1)$$

图 35-6 示意出这个结果. 不同于无限的单维点阵结构，一个单维晶体的基本振动频率谱已经量子化了. 下面我们将认真分析这个结果的意义，并在这个基础上将进一步对比单维晶体的连续介质模型和点阵结构模型.

根据上面的结果，我们可以首先指出一个 $(N+1)$ 原子的单维晶体可以给出 $(N-1)$ 个频率不同的驻波. 而我们不难论证，每一个这样的驻波相当于这个单维晶体的一个简正振动方式. 这样，这个单维晶体的简正振动方式的数目正好等于它的振动自由度的数目. 我们对这样的结论是不会感到陌生的.

上面的结果也可以帮助我们得出单维晶体的频率分布函数，而这个函数是求算单维晶体比热公式的一个关键. 单维晶体中的原子数 $N$ 既是一个大数，我们也可把它简正振动频率的分布看成一个似连续分布. 现设分布在频率间隔 $\nu \to \nu + \mathrm{d}\nu$ 中的驻波数或简正振动方式数为 $n(\nu)\mathrm{d}\nu$，则

$$n(\nu)\mathrm{d}\nu = \mathrm{d}j = \left(\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}\nu}\right)\mathrm{d}\nu$$

而单维晶体的频率分布函数为

$$\begin{aligned} n(\nu) &= \left(\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}\nu}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}\left[\frac{2N}{\pi}\sin^{-1}\left(\pi\sqrt{\frac{m}{f}}\cdot\nu\right)\right] \\ &= \frac{2N\sqrt{\dfrac{m}{f}}}{\sqrt{1-\pi^2\dfrac{m}{f}\nu}} \\ &= \frac{2N}{\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{\nu_N^2-\nu^2}} \end{aligned}$$

式中 $\nu_N = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$. 有了这个分布函数，单维晶体正则配分函数的对数可给出如下：

$$\begin{aligned} \ln\varphi &= -\frac{(E_{\mathrm{V}})_0}{kT} - \int_0^{\nu_N} n(\nu)\cdot\ln(1-\mathrm{e}^{-h\nu/kT})\mathrm{d}\nu \\ &= -\frac{(E_{\mathrm{V}})_0}{kT} - \frac{2N}{\pi}\int_0^{\nu_N}\frac{1}{\sqrt{\nu_N^2-\nu^2}}\ln(1-\mathrm{e}^{-h\nu/kT})\mathrm{d}\nu \end{aligned}$$

然后，我们可以进一步得出单维晶体的振动能公式和比热公式. 但在这里，我们更感兴趣的是在前面的结果中设法把点阵结构模型还原为连续介质模型，然后对比这两种模型.

在前面传播常数公式中，我们考虑单维晶体的长度为 $L$，则 $L = Na$，而传播常数为

$$|k|_j = \frac{j}{2L}\left(= \frac{1}{\lambda}\right)$$

$$j = 1,2,3,\cdots,\frac{L}{a}$$

这个结果正是德拜模型中所应用的一个驻波条件. 在连续介质的模型中，单维晶体的频率公式可演经如下：

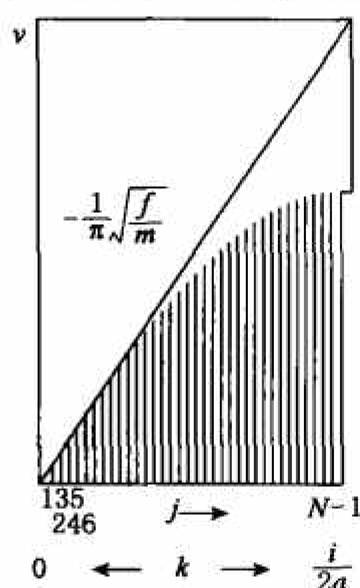



图 35-6　单维晶体的频率和传播常数

$$\nu_j = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\sin\frac{j\pi a}{2L}$$

$$\doteq \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\cdot\frac{j\pi a}{2L}$$

$$= \frac{j}{2L}\left(a\sqrt{\frac{f}{m}}\right) = |k|_j\left(a\sqrt{\frac{f}{m}}\right) = |k|_j c_1$$

图 35-6 中也对这个结果有所示意. 这个结果说明，晶体要真是连续介质的话，弹性波的频率当随着它的传播常数正比递增，从而弹性波的传播速度是一个不随频率和波长改变的常数，即

$$c_1 = a\sqrt{\frac{f}{m}} = \sqrt{\frac{af}{m/a}}$$

式中 $af$ 和 $m/a$ 各称为单维连续介质的弹性劲度和线密度. 在前面交待德拜理论时，我们实际上早已应用了这个结论. 我们也不难论证，当弹性波的波长要比晶体的原子间距离 $a$ 大得多时，这个结论也可适用于单维晶体的点阵结构模型. 但根据点阵结构模型，频率较高的弹性波当给出

$$\nu_j = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\sin\frac{j\pi}{2N} < \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\left(\frac{j\pi}{2N}\right)$$

从而并不适合上面的结论. 关于频率分布函数，单维德拜晶体给出

$$n(\nu) = \left(\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}\nu}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}\left[\frac{2L}{c_1}\nu\right] = \frac{2L}{c_1}$$

这个公式相当于下面的三维德拜晶体给出的公式

$$n'(\nu) = \frac{4\pi V}{c^3}\nu^2$$

在原则上，这两个公式都只能适用于波长比较长的弹性波. 在单维晶体的场合下，

点阵结构模型已给出频率分布函数为

$$n(\nu) = \frac{2N}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\nu_N^2 - \nu^2}}$$

我们应该有可能按照相仿的点阵结构模型去处理一个三维晶体，并得出比德拜理论更为完善的晶体的振动和比热理论. 当然，处理三维晶体的过程要复杂得多，但原理却大同小异. 实际上，这样的工作已经进行，并已取得了一定的成效[①].

三维晶体的点阵结构模型所取得的成效可以从凯勒曼(Kellerman)[②]处理NaCl晶体比热的工作中窥见一斑. 图35-7中示出NaCl晶体的频率分布函数，虚线代表德拜的连续介质模型给出的分布曲线，而实线代表点阵结构模型给出的分布曲线. 这两个分布曲线在图中所包的面积应该是相等的. 凯勒曼根据NaCl晶体在各个温度下的比热实验值和德拜比热公式，得出这个晶体的德拜温度随温度递变的曲线. 这个曲线示出于图35-8中. 根据点阵结构模型给出的频率分布函数，凯勒曼求算了NaCl晶体在0°，20°，30°，40°，50°，60°和100°K等温度下的比热值，然后根据这些比热值，他又从德拜比热公式中求算晶体的德拜温度，所得的结果以小圆圈示出于图35-8中. 从图中可见，NaCl晶体在低温区间内的德拜温度确是随着温度有所改变的，而凯勒曼根据点阵结构模型得出的计算结果已在实验误差的限度内与实验结果完全一致.

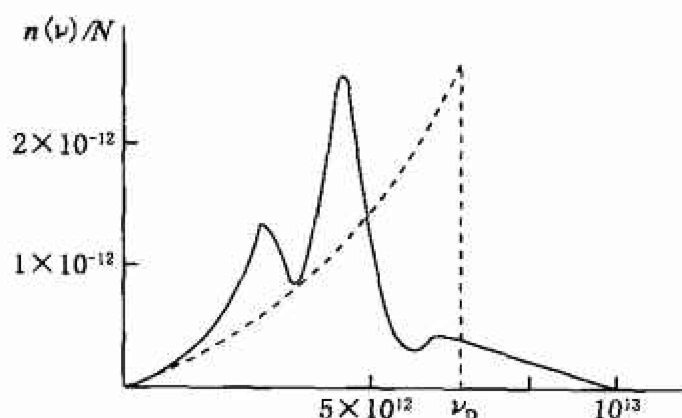



图 35-7　NaCl 晶体的频率分布函数：点阵结构模型(实线)和德拜模型(虚线)

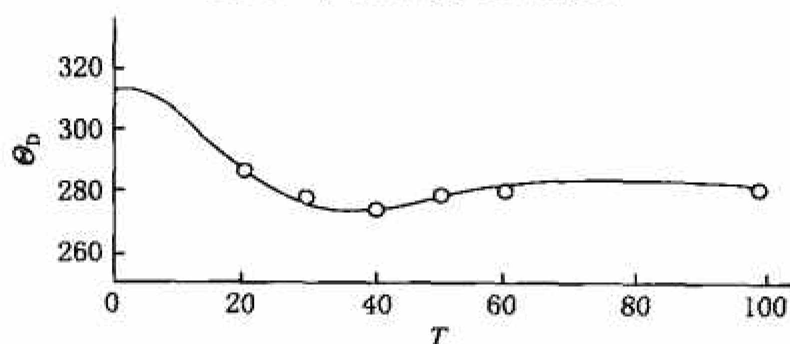



图 35-8　NaCl 晶体在低温区间内给出的德拜温度：曲线是比热实验值给出的，而小圆圈是点阵结构模型的计算值给出的

① Flügge, Handbuch der Physik, Bd. VII, Tl. 1(1955), 324.

② Kellerman, *Proc. Roy. Soc.*, **A178**, 17(1941).

在以上介绍的全部晶体模型中，我们都没有考虑晶体振动的非谐性问题. 如果晶体是一个简谐振动关系，就不会表现热膨胀等现象. 因此，在考虑一个真实晶体的热膨胀系数、自由能函数等问题时，我们还需要考虑振子的非谐性和振子位能函数中被略去的某些高次项等.

## § 36　晶体中的无序和缺陷

晶体的结构特征很明确. 大家都知道，晶体具有点阵结构. 从半个世纪以来，这一点是没有什么可以置疑的了. 但在点阵结构的基础上，晶体仍然可以在某些方面产生偏离点阵周期性的无序和缺陷. 我们将在这里主要交待晶体的有序 - 无序转化和热缺陷的统计理论. 在进入这个讨论之前，我们却要探讨，晶体为什么会具有点阵结构?晶体结构的点阵周期性究竟可以起什么作用?澄清这个问题既可以帮助我们理解晶体结构中点阵周期性的起源，又可以揭示晶体产生无序和热缺陷的热力学原因.

### 36-1　晶态和三维点阵

我们可以考虑一克分子的化学物质. 例如，我们不妨具体考虑一克原子的碳，一克式量的氯化钠和一克原子的氩，等等.

这样的一克分子化学物质可以按照不同的聚集态存在. 它们可以按照气态存在，可以按照液态存在，也可以按照晶态存在. 在气态下存在时，一克分子化学物质的运动自由度开放得很充分，它的热熵可以在这种聚集态中达到上限. 而在晶态下，这个物质把结合力的作用发挥得很充分，它的能和焓可以在这种聚集态中达到下限. 根据等温等压体系的自由焓减少原理，一克分子化学物质在一定的温度和压力下将按能使它的自由焓

$$\widetilde{G}(T,P)=\widetilde{H}(T,P)-T\widetilde{S}(T,P)$$

降得最低的聚集状态稳定地存在. 从上式可见，在高温区间内，降低自由焓的关键在于提高熵值，亦即充分开放运动自由度，从而气态是宜于高温区间的聚集状态. 而在低温区间内，降低自由焓的有效方式是降低能值或焓值，亦即充分发挥结合力的作用，从而晶态是物质的低温聚集态. 当然，这里谈到的高温和低温区间显然没有绝对的界线，而是相对于每一种化学物质而言的. 但有一点倒是绝对的，任何化学物质在低温极限 0°K 下的稳定态总是晶态. 根据这个分析，我们当可不难明确，化学物质在低温区间中据以稳定存在的晶态应该是一种结合力充分发挥作用和能量可以降至最低限度的聚集态. 看来，晶体的这个热力学要求是决定晶态结构特征的基础. 我们要从这里入手来揭示点阵周期性的起因和作用.

在一克分子化学物质中，每一种原子、离子和分子等微粒的数目应该是阿伏

伽德罗数 $N_0$ 或阿伏伽德罗数的整数倍. 在晶态下，化学物质中的原子、离子和分子等微粒既要充分发挥它们结合力的作用，它们就会按照一定的方式与周围的微粒结合起来. 而每一种原子、离子和分子等微粒在一定的化学物质中都有一个把结合力的作用发挥得最好和能于在整个晶体中贯彻的结合方式. 既然这样，我们不难设想，为了能充分发挥结合力的作用和把能量降到最低限度，晶态中的化学物质就有必要把每一种微粒的最合适的一种或若干种结合方式贯彻在整个晶体中. 那么，化学物质究竟依靠什么才能把每一种微粒的最好的结合方式贯彻在整个晶体中呢？

这样的问题很容易让我们想到那些能使对称图形复原的对称操作以及能把对称图形各个等同部分联系起来的对称元素. 大家都知道，把甲烷分子 $CH_4$ 中的四个等同的 H 原子和 C—H 键联系起来的是它的正四面体对称性. 我们不难设想，晶体也可以依靠适当的对称性来贯彻每一种微粒的最合适的结合方式. 而这样的对称性只能是三维点阵周期性. 为什么这样说呢？在一克分子晶态的化学物质中，对称性须要把一种最好的结合方式贯彻到 $N_0$ 个相同的微粒中去，而这样的对称性必须是一种阶次为 $N_0$ 的对称性. 除三维点阵以外，阶次能达到 $N_0$ 的对称性离不开 $N_0$ 重旋转轴、单维点阵和二维点阵等. 但我们不难论证，这样的对称性本身却不可能贯彻真正能充分发挥微粒结合作用的结合方式. 例如，依靠 $N_0$ 重旋转轴来贯彻的结合方式决不可能充分发挥微粒的结合作用. 只需要单维点阵和二维点阵就能贯彻的结合方式也不可能适应这样的要求. 因此，三维点阵周期性是唯一能适应晶态热力学特征的一种对称性，而三维点阵的作用在于保证能使微粒的结合作用发挥得最好的结合方式贯彻在整个晶体中.

现在我们可以在若干简单而有启发性的实例中印证和阐明上面的结论.

我们可以先考虑一个克原子的碳. 在这个体系中，每个 C 原子可以与周围的四个 C 原子形成四个键能相同和四面体向的共价键. 如果把这种结合方式贯彻到体系中的 $N_0$ 个 C 原子上以后，这个体系就会成为一个建立在立方面心点阵上的金刚石晶体，约如图 36-1 中所示.

在一克式量的氯化钠中，每个 $Na^+$ 离子要与周围的六个 $Cl^-$ 离子形成一个配位正八面体，而每个 $Cl^-$ 离子也要与周围的六个 $Na^+$ 离子形成一个配位正八面体. 如果把这样的配位方式分别贯彻到 $N_0$ 个 $Na^+$ 离子和 $N_0$ 个 $Cl^-$ 离子上以后，这个体系就会成为一个建立在立方面心点阵上的 NaCl 晶体，约如图 36-2 中所示. 又如在一克原子氩中，每个 A 原子若要充分发挥其范德华力的作用，就需要与周围最多限度的 A 原子配位，并把这种配位贯彻到 $N_0$ 个 A 原子上. 这样，整个体系就形成一个立

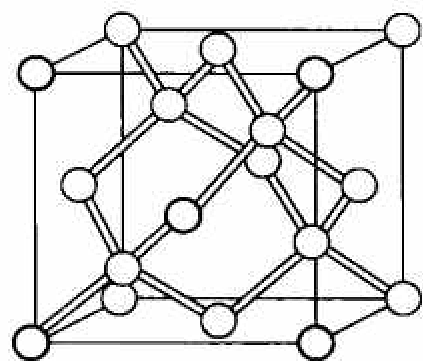


图 36-1　金刚石结构与其中碳原子的结合方式

方最密堆积结构，约如图 36-3 中所示.

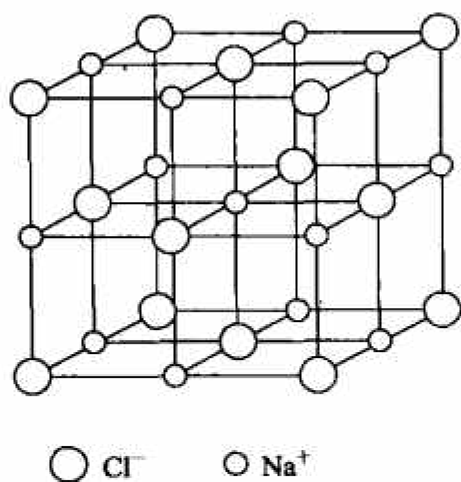



图 36-2　氯化钠的晶体结构与其中钠离子和氯离子的配位方式

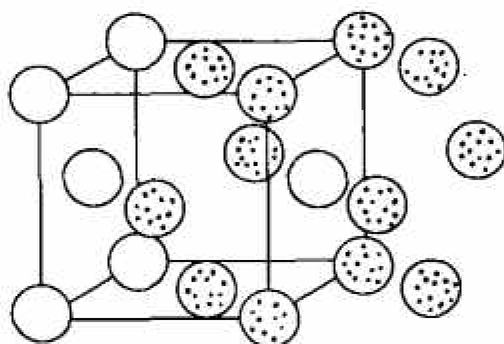


图 36-3　氩晶体的立方最密堆积结构与其中氩原子的配位

综上所述，晶体之所以具有点阵结构是适应热力学规律的结果. 下面我们将看到，热力学规律既然可以要求晶体具有点阵结构，那么它也可以使晶体在点阵结构的基础上产生偏离点阵周期性的无序和缺陷. 在这里，解铃还须系铃人的说法应验得很好，而且也是意味深长的.

## 36-2　无序和缺陷的实例及其起因的分析

现在我们要结合若干实例体会一下晶体中无序和热缺陷的成因.

先来考虑若干晶体中无序的实例. 晶体中任何形式的无序都是对点阵周期性的偏离. 图 36-4 中示意 $N_2O$ 晶体中直线分子 NNO 的取向无序. 在取向有序的构型中，晶体结构的点阵周期性是完全的，而这种周期性保证了每个分子首端的 N 原子和尾端的 O 原子都能分别处在最合适的配位状况中. 而在取向无序的构型中，如果我们不考虑分子首端的 N 原子和尾端的 O 原子间的细小的差异时，晶体结构似乎仍然具有点阵周期性. 但晶体中 NNO 分子的取向无序终究不能不破坏点阵周期性，而这种偏离也不能不使晶体中分子间的结合作用有所削弱，并使晶体的克分子能值或焓值增高了$\widetilde{E}_O$，但却可使晶体取得克分子构型熵

$$\widetilde{S}_O = R\ln 2$$

这样，根据自由焓减少原理，只要晶体的温度 $T > \dfrac{\widetilde{E}_O}{\widetilde{S}_O}$，晶体中分子的取向无序现象也是晶体适应热力学规律的必然后果. 而当晶体的温度 $T < \dfrac{\widetilde{E}_O}{\widetilde{S}_O}$ 时，晶体稳定存在的形式却是 NNO 分子取向有序和点阵周期性完全的构型. 晶体中分子取向的无序实际上也是晶体结构中原子空间分布的一种无序. 我们也可以按照相仿的原理

分析晶体中的混合无序现象以及冰中 H 原子的无序分布等等. 晶体结构中原子空间分布的无序现象实际上是相当普遍的. 我们知道晶体结构的型式是多种多样的，从而它们产生无序的途径也是十分广阔的. 但晶体中各种各样原子无序分布的起因却不可能离开这样一个能符合热力学规律的条件：晶体结构中存在着这样的结构因素，它们能允许原子在无序中获得构型熵，但却并不怎样削弱原子之间的各种结合.

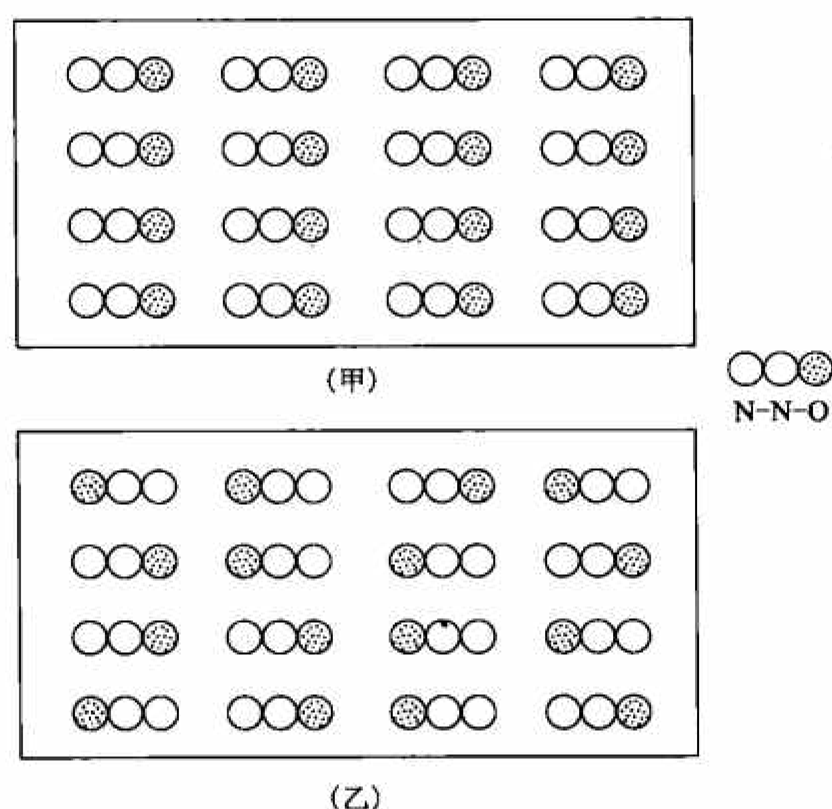
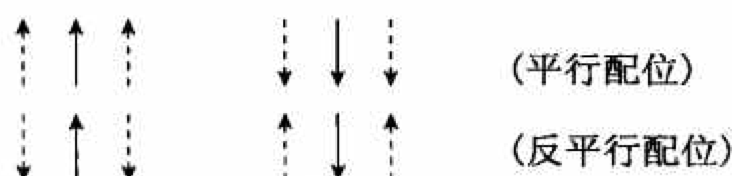



图 36-4　$N_2O$ 晶体中直线分子 NNO 的取向无序：
(甲) 有序取向构型；(乙) 无序取向构型

除了原子分布的无序以外，晶体中还可以出现其他也能适应热力学规律的无序形式. 能允许晶体产生这样的无序形式的结构因素中还可有顺磁晶体中原子、分子或离子的不成对电子所给出的自旋磁矩的相互取向. 我们在第四章的 §11 中曾经讨论过顺磁物质的自旋磁矩在外磁场作用下给出的取向分布函数. 当并无外磁场作用时，顺磁晶体中的不成对电子所给出的自旋磁矩就应该具有无序的取向分布，约如图 36-5(甲) 中所示意. 但严格而论，虽然没有外磁场，晶体中每个原子的自旋却处在周围原子的自旋的互作用中. 如果我们只考虑最近邻原子的自旋之间的互作用的话，每个自旋也应该有一个能量最低的取向配位方式. 不成对电子的自旋取向的无序分布固然可以给出取向构型熵，但必然也会偏离晶体的点阵周期性，并使能量最低的取向配位方式不能贯彻在各个不成对电子的自旋上. 因此，即使没有外磁场，顺磁晶体中自旋取向的无序分布也只能在高温区间中适应热力学规律的要求. 而在低温区间中，热力学规律却要求顺磁晶体中各个不成对电子的自旋取向要进行有序化. 而实际情况也正是这样. 这里的高温和低温区间的交接点称为居里点. 一个自旋与它最近邻自旋的配位方式可以归纳成下列两类各称为平行配位

和反平行配位的方式：




如果将平行配位贯彻在每个自旋上时，我们将得出图 36-5(乙) 中的有序构型. 而若将反平行配位贯彻在每个自旋上时，当得出图 36-5(丙) 中的有序构型. 有些顺磁物质到了居里点以下会采取图(乙) 中的有序构型，而这样的顺磁物质称为铁磁物质. 例如，铁、钴和镍等是铁磁物质. 有些顺磁物质到了居里点以下会采取图(丙) 中的有序构型，而这样的顺磁物质称为反铁磁物质. 例如，MnO，MnS 和 FeO 等是反铁磁物质.

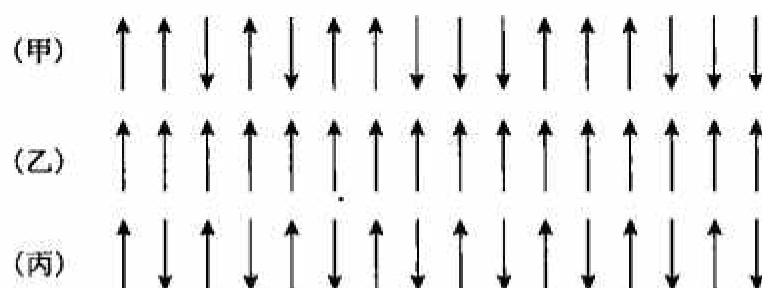



图 36-5　顺磁物质的自旋取向分布的示意：(甲) 顺磁物质在居里点以上时的无序构型；(乙) 铁磁物质在居里点以下时的有序构型；(丙) 反铁磁物质在居里点以下时的有序构型

大家对铁磁物质的特性是比较熟悉的，铁磁物质在居里点以下都能给出自生的磁化. 而铁磁物质的这个特性显然起源于它们在居里点以下时自旋平行的有序分布. 在居里点以上，反铁磁物质的顺磁化率随温度的下降而上增，而至居里点以上时，它的顺磁化率就会随温度而下降，约如图 36-6 中所示. 反铁磁物质的这个特征可从出现在居里点以下的自旋的反平行有序分布中得到说明.

从图 36-5 中可见，两种不同的有序构型起源于两种不同的自旋配位方式，而铁磁物质与反铁磁物质之间的分野归根结蒂在于它们的自旋配位方式. 对一般铁磁物质和反磁铁物质来说，居里点往往在室温以上，从而相邻原子或离子的不成对电子的自旋之间的相互作用并不是简简单单的自旋磁矩之间微小的直接互作用，而主要是表现为能支配电子轨道运动和电子之间静电互作用的自旋状态发生作用的. 电子自旋之间互作用的这一种表现方式对我们应该是并不陌生的. 我们知道，在两个 H 原子组成的 H-H 系中，自旋状态为

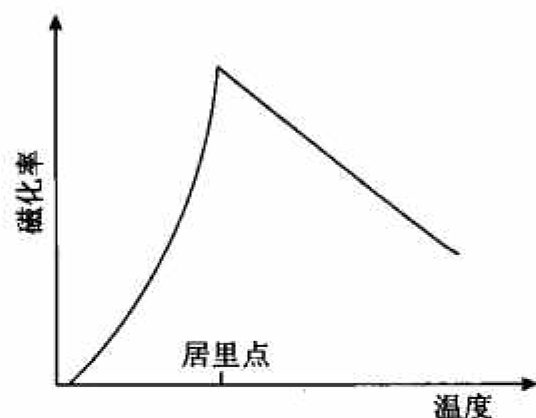



图 36-6　反铁磁物质的磁化率随温度递变的情况

$$\sigma_{+\frac{1}{2}}(1)\sigma_{+\frac{1}{2}}(2)$$

$$\sigma_{-\frac{1}{2}}(1)\sigma_{-\frac{1}{2}}(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{+\frac{1}{2}}(1)\sigma_{-\frac{1}{2}}(2)+\sigma_{+\frac{1}{2}}(2)\sigma_{-\frac{1}{2}}(1)]$$

的两个自旋平行的电子将支配近似轨道函数为

$$\frac{N_A(r)}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)]$$

的轨道运动，而自旋状态为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_{+\frac{1}{2}}(1)\sigma_{-\frac{1}{2}}(2)-\sigma_{+\frac{1}{2}}(2)\sigma_{-\frac{1}{2}}(1)]$$

的两个自旋反平行的一对电子将支配近似轨道函数为

$$\frac{N_S(r)}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)]$$

的轨道运动，而这样两种不同的轨道又分别导致 H-H 系的分解和结合. 因此，在 $H_2$ 分子中两个需要集中分布在两个原子核之间同一区域中和同时接受它们吸引的价电子，或两个运行在同一个成键分子轨道上的价电子，应该是一对自旋反平行的电子. 这里起决定作用的是泡利不相容原理. 基于同样的原理，在 He 原子的第一激发态中，两个自旋平行的电子将支配近似轨道函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]$$

的轨道运动，而两个自旋反平行的电子当支配近似轨道函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)+\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)]$$

的轨道运动. 而不同于 $H_2$ 分子者，在 He 原子的第一激发态中，一个 1s 电子与一个 2s 电子并不像两个成键的电子那样，需要集中分布在同一区域中，而能容纳两个自旋平行的电子的三重态轨道倒反而能使它们不那么容易接近，从而是静电排斥作用较小和能量较低的轨道. 因此，我们不难想象，在不同的情况下，同一个泡利原理既可使自旋取向的平行配位成为能量较低的配位方式，也可使反平行配位成为能量较低的配位方式，从而分别得出铁磁物质和反铁磁物质.

除原子空间分布的无序和不成对电子自旋取向分布的无序以外，晶体中还可以出现偏离点阵周期性的缺陷. 晶体的缺陷可以分为点缺陷和线缺陷等. 线缺陷的主要形式是位错. 点缺陷一般指空位和填隙原子等缺陷，而这样的缺陷在达成平衡的晶体中是按照热力学规律的要求形成和增减的，从而可以称为热缺陷[①]. 下面我

① Mott and Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals(1940), 26; van Bueren, Imperations in Crystals(1960), 36.

们要交待一下，什么是空位和填隙原子.

图 36-7 是一个点阵结构的平面示意图. 从图中可见，晶体内部有一个点阵位置上的 A 原子$\boxed{A}$已经移到晶体的一个表面位置$\boxed{\phantom{A}}_s$上成为一个表面 A 原子$\boxed{A}_s$了，并在晶体内部的那个点阵位置上出现了一个空位$\boxed{h}$. 萧脱基(Schottky)最先提出这样的缺陷模型，而图 36-7 中的缺陷型式称为萧脱基缺陷[①]. 另外还有一种弗仑克尔(ФреНкелb) 缺陷[②]. 晶体内部某一点阵位置上的 A 原子$\boxed{A}$可以进入一个间隙位置 △ 中成为一个填隙原子 $\triangle\!\!\!\!\!\mathrm{A}$，并在晶体内部的那个点阵位置上留出一个空位$\boxed{h}$. 图 36-8 中示出这种缺陷型式.

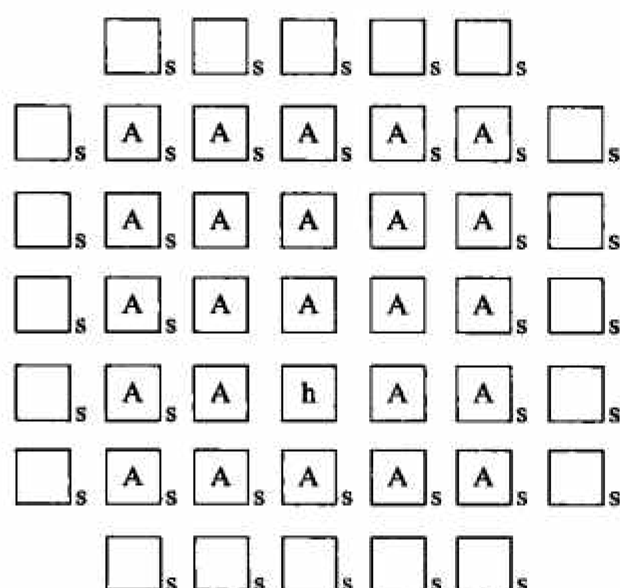


图 36-7　萧脱基缺陷模型

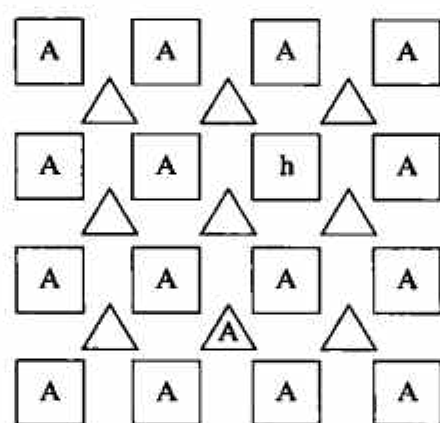


图 36-8　弗仑克尔缺陷模型

实际晶体中空位和填隙原子的真实性已在测定金属和离子晶体的扩散系数、离子电导率、密度和其他数据的实验中得到印证和肯定. 从热力学原理来考虑，晶体中出现空位和填隙原子固然会使它的能量有所上升，但空位和填隙原子在晶体中的无序空间分布可以产生构型熵. 而这种构型熵正是晶体中出现热缺陷的推动力. 因此，热缺陷在晶体中的形成以及随着温度的升降而增减的情况，是与热力学规律相适应的.

以上交待了晶体中各种偏离点阵周期性的无序分布以及它们的成因. 在第十四章的 §38 中，我们还将讨论固溶体中原子的无序分布. 下面我们将要交待一下易兴模型和有序 - 无序转化的统计理论.

### 36-3　易兴模型和自旋体系的统计理论

我们处理晶体的有序 - 无序转化，一般只考虑最近邻作用. 而即使这样，我们

---

① Wagner und Schottky, *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 163(1931); Schottky, *Z. Phys. Chem.*, **B29**, 353(1935).

② Frenkel, *Z. Phys.*, **35**, 652(1926).

也还不便直接在三维点阵模型上进行处理.下面我们要交待一下易兴模型,并在这样的模型上处理自旋体系.易兴提出的模型是一个以单维点阵为基础和只考虑近邻作用的近似模型.这里得出的原理和公式经过适当的调整后一般也可以适用于晶体的其他有序-无序转化问题.

现在考虑$N$个自旋所组成的一个单维体系,相邻自旋的间距为$a$,约如图36-9中所示意.图中＋和－各代表自旋↑和↓.这个体系显然拥有$(N-1)$个近邻对,而其中又可以分成平行近邻对和反平行近邻对:

$$\left.\begin{array}{ll}\uparrow\uparrow \text{ 或 } & ++ \\ \downarrow\downarrow \text{ 或 } & -- \end{array}\right\} \text{平行}(\parallel)$$

$$\left.\begin{array}{ll}\uparrow\downarrow \text{ 或 } & +- \\ \downarrow\uparrow \text{ 或 } & -+ \end{array}\right\} \text{反平行}(\uparrow\downarrow)$$

现设每个自旋↑和↓对自旋体系能量函数的贡献各为$u_+$和$u_-$,而每个平行近邻对和反平行近邻对在自旋体系能量函数中的贡献各设为$\phi_{\parallel}$和$\phi_{\uparrow\downarrow}$,$\phi_{\parallel}$和$\phi_{\uparrow\downarrow}$当为随间距$a$递变的参数.现在考虑这个自旋体系中有$N_+$个自旋↑和$N_-$个自旋↓,并为这个体系考虑一个取向组合,其中平行的和反平行的近邻对数各为$N_{\parallel}$和$N_{\uparrow\downarrow}$.这样,我们不难得出下列守恒条件:

$$N_+ + N_- = N$$

$$N_{\parallel} + N_{\uparrow\downarrow} = (N-1) \doteq N$$

(甲)　↑ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓

(乙)　↑ ↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓

(丙)　↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓

图36-9　属于单维自旋体系某一个取向组合的若干个取向排列

在上面给出的那个组合中,这个自旋体系的能量函数当为

$$\begin{aligned} E(N_+, N_-, N_{\uparrow\downarrow}, a) &= N_+ u_+ + N_- u_- + N_{\parallel}\phi_{\parallel} + N_{\uparrow\downarrow}\phi_{\uparrow\downarrow} \\ &= N_+ u_+ + N_- u_- + (N_+ + N_- - N_{\uparrow\downarrow})\phi_{\parallel} + N_{\uparrow\downarrow}\phi_{\uparrow\downarrow} \\ &= N_+(u_+ + \phi_{\parallel}) + N_-(u_- + \phi_{\parallel}) + N_{\uparrow\downarrow}(\phi_{\uparrow\downarrow} - \phi_{\parallel}) \\ &= N_+(u_+ + \phi_{\parallel}) + N_-(u_- + \phi_{\parallel}) + N_{\uparrow\downarrow}\Delta\phi \end{aligned}$$

式中

$$\Delta\phi = \phi_{\uparrow\downarrow} - \phi_{\parallel}$$

而在这个组合中,这个自旋体系当可给出各个不同的排列.现在我们要为这个组合推引排列数公式.在这个自旋体系中,每一段连续不断的自旋↑的头和尾一定会

和与它们衔接在两个自旋 ↓ 形成两个反平行近邻对 ↑ ↓，而反平行的近邻对也只能在这样的情况下出现. 因此，组合中若有 $N_{\uparrow\downarrow}$ 个反平行近邻对时，其中的 $N_+$ 个自旋 ↑ 就一定会被自旋 ↓ 分割成$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$段. 同理，组合中的 $N_-$ 个自旋 ↓ 一定也会被自旋 ↑ 分割成$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$段. 而把 $N_+$ 个自旋 ↑ 分割成$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$段的不同方式的数目为

$$\frac{N_+!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(N_+-\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}$$

为了得出这个公式，我们可以把 $N_+$ 个自旋 ↑ 分割成$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$段后给出的$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$个段首看成白球，而把$\left(N_+-\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)$个段尾看成黑球. 这样，分段的不同方式相当于白球和黑球的不同排列. 同理，把 $N_-$ 个自旋 ↓ 分割成$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$段的不同方式的数目为

$$\frac{N_-!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(N_--\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}$$

这里的$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$个自旋 ↓ 是$\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$段自旋 ↓ 的段尾. 这样，自旋 ↑ 的每一种分段方式与自旋 ↓ 的每一种分段方式按照各段的首尾相接后，可以给出一个自旋取向排列，约如图 36-9 中所示. 因此，自旋体系取向组合的排列数公式为

$$h(N_+,N_-,N_{\uparrow\downarrow})=\frac{N_+!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(N_+-\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}\cdot\frac{N_-!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(N_--\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}$$

根据上面的公式，我们可以为这个自旋体系给出正则配分函数如下：

$$\begin{aligned}\varphi(T,N_+,N_-,a)&=\sum_{N_{\uparrow\downarrow}}h(N_+,N_-,N_{\uparrow\downarrow})\mathrm{e}^{-E(N_+,N_-,N_{\uparrow\downarrow},a)/kT}\\&=\rho_+^{N_+}\rho_-^{N_-}\sum_{N_{\uparrow\downarrow}}\left[\frac{N_+!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(N_+-\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}\right.\\&\qquad\left.\cdot\frac{N_-!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(N_--\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}\right]\mathrm{e}^{-N_{\uparrow\downarrow}\Delta\phi/kT}\end{aligned}$$

式中

$$\rho_+=\mathrm{e}^{-(u_++\phi_{\parallel})/kT}$$
$$\rho_-=\mathrm{e}^{-(u_-+\phi_{\uparrow})/kT}$$

在上面引出的正则配分函数的基础上，我们以后还要进一步在一般场合下写出这个自旋体系的巨配分函数，并得出易兴模型的基本公式. 但在这样做之前，我

们先要按照若干合理的简单化假设得出一些比较熟悉的结果. 在自旋体系不受外磁场作用的假想场合下，体系中自旋 ↑ 和 ↓ 的能量参数可以设为

$$u_+ = u_- = u$$

而它们的数目如果进一步设为

$$N_+ = N_- = \frac{N}{2}$$

这样，我们可以为拥有 $N_{\uparrow\downarrow}$ 个反平行近邻对的组合给出能量公式

$$E(N, N_{\uparrow\downarrow}, a) = N(u + \phi_{\parallel}) + N_{\uparrow\downarrow}\Delta\phi$$

而根据前面的构型数公式和近似的斯透林公式，我们可以得出

$$h(N, N_{\uparrow\downarrow}) = \left[\frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(\frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!\left(\frac{N}{2} - \frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}\right)!}\right]^2 = \frac{N!}{N_{\uparrow\downarrow}!(N - N_{\uparrow\downarrow})!}$$

最后，我们可以给出，体系的正则配分函数为

$$\begin{aligned}\varphi(T, N, a) &= e^{-N(u+\phi_{\parallel})/kT}\sum_{N_{\uparrow\downarrow}} h(N, N_{\uparrow\downarrow}) e^{-N_{\uparrow\downarrow}\Delta\phi/kT} \\ &= e^{-N(u+\phi_{\parallel})/kT}\sum_{N_{\uparrow\downarrow}=0}^{N}\frac{N!}{N_{\uparrow\downarrow}!(N - N_{\uparrow\downarrow})!}e^{-N_{\uparrow\downarrow}\Delta\phi/kT} \\ &= e^{-N(u+\phi_{\parallel})/kT}(1 + e^{-\Delta\phi/kT})^N\end{aligned}$$

在正则系综中，自旋体系的能量平均为

$$\overline{E} = kT^2\left(\frac{\partial \ln\varphi}{\partial T}\right)_{N,a} = N(u + \phi_{\parallel}) + N\left(\frac{e^{-\Delta\phi/kT}}{1 + e^{-\Delta\phi/kT}}\right)\Delta\phi$$

这个结果与上面反平行近邻对数为 $N_{\uparrow\downarrow}$ 的组合的能量公式

$$E = N(u + \phi_{\parallel}) + N_{\uparrow\downarrow}\Delta\phi$$

对比后，我们可以得出，体系的反平行近邻对数 $N_{\uparrow\downarrow}$ 的系综平均为

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} = N\left(\frac{e^{-\Delta\phi/kT}}{1 + e^{-\Delta\phi/kT}}\right)$$

从而可以进一步得出，平行近邻对数 $N_{\parallel}$ 的系综平均为

$$\overline{N}_{\parallel} = N - \overline{N}_{\uparrow\downarrow} = N\left(\frac{1}{1 + e^{-\Delta\phi/kT}}\right)$$

当 $\Delta\phi \ll kT$ 时，这两个公式给出

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} = \overline{N}_{\parallel} = \frac{N}{2}$$

这相当于体系在居里点以上时的无序分布. 在 $\Delta\phi = \phi_{\uparrow\downarrow} - \phi_{\parallel} > 0$ 和 $\Delta\phi/kT \gg 1$ 时，上面两个公式当给出

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} \doteq 0$$

$$\overline{N}_{\parallel} \doteq N$$

鉴于前面的假设 $N_+ = N_- = \frac{N}{2}$，这个结果相当于下列自旋取向排列：

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$$

在 $\Delta\phi = \phi_{\uparrow\downarrow} - \phi_{\parallel} < 0$ 和 $e^{-\Delta\phi/kT} \gg 1$ 时，上述公式给出

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} \doteq N$$
$$\overline{N}_{\parallel} \doteq 0$$

这些结果显然都是合理的. 它们相当于自旋体系在居里点以下的有序分布.

现在我们可以回来进一步处理自旋体系，并设法引出易兴模型的基本公式. 根据前面已经得出的结果，自旋体系的正则配分函数可以写成

$$\varphi(T, N_+, N_-, a) = \rho_+^{N_+}\rho_-^{N_-}\sum_Y\left[\frac{N_+!}{Y!(N_+ - Y)!}\cdot\frac{N_-!}{Y!(N_- - Y)!}\right]y^{2Y}$$

式中

$$\rho_+ = e^{-(u_+ + \phi_{\parallel})/kT}$$
$$\rho_- = e^{-(u_- + \phi_{\parallel})/kT}$$
$$y = e^{-\Delta\phi/kT} = e^{-(\phi_{\uparrow\downarrow} - \phi_{\parallel})/kT}$$
$$Y = \frac{N_{\uparrow\downarrow}}{2}$$

在这个基础上，我们可以给出自旋体系的巨配分函数如下：

$$\begin{aligned}\Xi(T, \mu_+, \mu_-, a) &= \sum_{N_+, N_-}\varphi(T, N_+, N_-, a)e^{N_+\mu_+/kT}e^{N_-\mu_-/kT}\\&= \sum_{N_+, N_-, Y}\frac{N_+!}{Y!(N_+ - Y)!}\cdot\frac{N_-!}{Y!(N_- - Y)!}y^{2Y}\lambda_+^{N_+}\lambda_-^{N_-}\\&= \sum_{Y=0}^{\infty}y^{2Y}\lambda_+^Y\lambda_-^Y\sum_{N_+=0}^{\infty}\frac{N_+!}{Y!(N_+ - Y)!}\lambda_+^{N_+ - Y}\\&\quad\times\sum_{N_-=0}^{\infty}\frac{N_-!}{Y!(N_- - Y)!}\lambda_-^{N_- - Y}\end{aligned}$$

式中

$$\lambda_+ = \rho_+ e^{\mu_+/kT}$$
$$\lambda_- = \rho_- e^{\mu_-/kT}$$

根据二项展开式

$$(1 - x)^{-(n+1)} = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{(n+s)!}{n!s!}x^s$$

我们可以得出

$$\sum_{N_+=0}^{\infty}\frac{N_+!}{Y!(N_+ - Y)!}\lambda_+^{N_+ - Y} = (1 - \lambda_+)^{-(Y+1)}$$

$$\sum_{N_-=0}^{\infty}\frac{N_-!}{Y!(N_- - Y)!}\lambda_-^{N_- - Y} = (1 - \lambda_-)^{-(Y+1)}$$

并进一步得出

$$\begin{aligned}\Xi(T,\mu_+,\mu_-,a) &= \sum_{Y=0}^{\infty} y^{2Y}\lambda_+^Y\lambda_-^Y(1-\lambda_+)^{-(Y+1)}(1-\lambda_-)^{-(Y+1)}\\ &= \frac{1}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)}\sum_{Y=0}^{\infty}\left[\frac{\lambda_+\lambda_- y^2}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)}\right]^Y\\ &= \frac{1}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)}\left[1-\frac{\lambda_+\lambda_- y^2}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)}\right]^{-1}\\ &= \frac{1}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)-\lambda_+\lambda_- y^2}\end{aligned}$$

在这里的三个求和中，需要满足的收敛性条件各为

$$0<\lambda_+<1$$

$$0<\lambda_-<1$$

$$0<\frac{\lambda_+\lambda_- y^2}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)}<1$$

这些条件暂且当作假设来接受，以后我们在利用这些求和的结果时当再随时回来对它们有所验证.

根据上面的巨配分函数，上述自旋体系中自旋 ↑ 或＋的数目 $N_+$ 在巨正则系综中的平均为

$$\overline{N}_+ = kT\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\mu_+} = \frac{\lambda_+(1-\lambda_-)+\lambda_+\lambda_- y^2}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)-\lambda_+\lambda_- y^2}$$

自旋 ↓ 或－的数目 $N_-$ 的平均为

$$\overline{N}_- = kT\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\mu_-} = \frac{\lambda_-(1-\lambda_+)+\lambda_+\lambda_- y^2}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)-\lambda_+\lambda_- y^2}$$

结合前面的收敛性条件，这两个公式给出的$\overline{N}_+$ 和$\overline{N}_-$ 既然是大数，公式的分母必须总是一个趋于零的小数，即

$$(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)-\lambda_+\lambda_- y^2 \to 0$$

现在我们可以进一步求算自旋体系中近邻对数在巨正则系综中的平均. 反平行近邻对的数目 $N_{\uparrow\downarrow}$ 在巨正则系综中的平均为

$$\begin{aligned}\overline{N}_{\uparrow\downarrow} &= \overline{2Y}\\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{N_+,N_-,Y}(2Y)\frac{N_+!}{Y!(N_+-Y)!}\\ &\quad\times\frac{N-!}{Y!(N_--Y)!}y^{2Y}\lambda_+^{N_+}\lambda_-^{N_-}\\ &= y\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}\\ &= y\frac{\partial}{\partial y}\left[\ln\frac{1}{(1+\lambda_+)(1-\lambda_-)-\lambda_+\lambda_- y^2}\right]\end{aligned}$$

$$= \frac{2\lambda_+ \lambda_- y^2}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-) - \lambda_+ \lambda_- y^2}$$

这样，平行近邻对的数目 $N_\parallel$ 的系综平均为

$$\begin{aligned}\overline{N}_\parallel &= (\overline{N}_+ + \overline{N}_-) - \overline{N}_{\uparrow\downarrow} \\ &= \frac{\lambda_+ (1-\lambda_-) + \lambda_- (1-\lambda_+)}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-) - \lambda_+ \lambda_- y^2}\end{aligned}$$

在这里，我们还可以把平行近邻对分为两类，一类是 ↑↑ 或 ++，而另一类是 ↓↓ 或 − −，而体系中这两类平行近邻对的数目设各为 $N_{\uparrow\uparrow}$ 和 $N_{\downarrow\downarrow}$，它们的巨正则系综平均设各为$\overline{N}_{\uparrow\uparrow}$ 和$\overline{N}_{\downarrow\downarrow}$. 而系综中自旋 ↑ 和 ↓ 的数目可以给出

$$\overline{N}_+ = \frac{1}{2}(2\,\overline{N}_{\uparrow\uparrow} + \overline{N}_{\uparrow\downarrow})$$

$$\overline{N}_- = \frac{1}{2}(2\,\overline{N}_{\downarrow\downarrow} + \overline{N}_{\uparrow\downarrow})$$

式中的因子$\frac{1}{2}$ 顾到了这样的事实：体系中的每个自旋都参与了两个近邻对. 这样，我们就可以得出

$$\overline{N}_{\uparrow\uparrow} = \frac{\lambda_+ (1-\lambda_-)}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-) - \lambda_+ \lambda_- y^2}$$

$$\overline{N}_{\downarrow\downarrow} = \frac{\lambda_- (1-\lambda_+)}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-) - \lambda_+ \lambda_- y^2}$$

最后，把这些近邻对数的平均的公式联系起来，我们可以得出

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow} \cdot \overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{(\overline{N}_{\uparrow\downarrow})^2} = \left[\frac{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)}{\lambda_+ \lambda_- y^2}\right] \cdot \frac{1}{4} y^{-2}$$

根据前面得出的公式

$$(1-\lambda_+)(1-\lambda_-) - \lambda_+ \lambda_- y^2 \to 0$$

我们可以进一步得出易兴模型的基本公式：

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow} \cdot \overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{(\overline{N}_{\uparrow\downarrow})^2} = \frac{1}{4} e^{2\Delta\phi/kT} = \frac{1}{4} e^{2(\phi_{\uparrow\downarrow} - \phi_\parallel)/kT}$$

通过上面的基本公式，单维自旋体系中自旋取向的平衡问题在形式上可以模拟为一个按下式进行的气体化学反应的平衡问题：



$$\uparrow\downarrow + \uparrow\downarrow \rightleftharpoons \uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow$$

在式中（↑↓ + ↑↓）和（↑↑ + ↓↓）已形式化为反应物分子和生成物分子，而这个模拟的等分子数反应当给出平衡常数

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow} \cdot \overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{\overline{N}_{\uparrow\downarrow} \cdot \overline{N}_{\uparrow\downarrow}} = e^{-\Delta G/RT} = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta E/RT}$$

而与前面易兴模型给出的基本公式

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow}\cdot\overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{\overline{N}_{\uparrow\downarrow}\cdot\overline{N}_{\uparrow\downarrow}}=\frac{1}{4}e^{-[(\phi_{\uparrow\uparrow}+\phi_{\downarrow\downarrow})-2\phi_{\uparrow\downarrow}]/kT}$$

对比后，我们可以得出，模拟反应的熵变因子为

$$e^{\Delta S/R}=\frac{1}{4}=\frac{1}{R_\sigma}$$

式中 $R_\sigma$ 为模拟反应的对称数乘积比，而反应的能量变化为

$$\Delta E=N_\circ[(\phi_{\uparrow\uparrow}+\phi_{\downarrow\downarrow})-2\phi_{\uparrow\downarrow}]$$

我们不能不说，这样的模拟是合理而有启发性的. 通过这样的模拟，上面易兴模型给出的基本公式，一般称为似化学平衡方程. 只要对符号作出适当的调整，这个基本公式可以推广到自旋体系以外的无序体系中去. 当然，这个公式是在单维点阵模型和只考虑最近邻作用的基础上引出的，从而对真实的晶体来说，它仍然是一个近似的公式.

现在我们再回来根据前面的一系列公式讨论自旋体系中自旋取向的平衡分布问题. 这里的讨论可以结合自旋体系的特点和具体情况. 首先，我们应该考虑到，自旋体系中的自旋 ↑ 和 ↓ 应该是两个可以互相转化的个体. 这样，热力学给出，自旋 ↑ 和 ↓ 的化学势当为

$$\mu_+=\mu_-=\mu$$

下面我们要在两个具体场合中考虑这个自旋体系的平衡问题.

第一个场合是没有外磁场的场合. 这样，我们可以给出

$$u_+=u_-=u$$

并进一步给出

$$\lambda_+=\lambda_-=\lambda$$

和

$$\overline{N}_+=\overline{N}_-=\frac{1}{2}\overline{N}$$

$$\overline{N}_{\uparrow\uparrow}=\overline{N}_{\downarrow\downarrow}=\frac{1}{2}\overline{N}_\parallel$$

根据前面给出 $\overline{N}_+$ 和 $\overline{N}_-$ 的公式，我们可以得出

$$\overline{N}=\frac{2[\lambda(1-\lambda)+\lambda^2y^2]}{(1-\lambda)^2-\lambda^2y^2}$$

$$(\overline{N}+2)(y^2-1)\lambda^2+2(\overline{N}+1)\lambda-\overline{N}=0$$

考虑到 $\overline{N}$ 是大数，则可得出

$$(y^2-1)\lambda^2+2\lambda-1=0$$

$$\lambda=\frac{-2+\sqrt{4+4(y^2-1)}}{2(y^2-1)}=\frac{1}{1+y}=\frac{1}{1+e^{-\Delta\phi/kT}}$$

这个结果肯定了前面推引公式时所须满足的收敛性条件 $\lambda<1$. 我们还可以进一步

得出

$$(1-\lambda)^2 = \left(1-\frac{1}{1+y}\right)^2 = \left(\frac{y}{1+y}\right)^2 = \lambda^2 y^2$$

如果我们不仅考虑$\overline{N}$是大数，而且仍然计较$\overline{N}$，$(\overline{N}+1)$和$(\overline{N}+2)$之间的细小的差异时，我们当可不难得出下列不等式：

$$(1-\lambda^2) > \lambda^2 y^2$$

这样，我们就已对全部收敛性条件有所验证. 最后，我们可以根据易兴模型的基本公式给出

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow} \cdot \overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{(\overline{N}_{\uparrow\downarrow})^2} = \frac{1}{4} e^{2\Delta\phi/kT}$$

根据上面得出的公式

$$\overline{N}_{\uparrow\uparrow} = \overline{N}_{\downarrow\downarrow} = \frac{1}{2}\overline{N}_{\parallel}$$

我们可以进一步给出

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} = \overline{N}_{\parallel} e^{-\Delta\phi/kT} = (\overline{N} - \overline{N}_{\uparrow\downarrow}) e^{-\Delta\phi/kT}$$

并最后得出

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} = \overline{N}\left(\frac{e^{-\Delta\phi/kT}}{1+e^{-\Delta\phi/kT}}\right)$$

我们已在前面对这个结果的意义作出了说明.

在第二个场合中，自旋体系受到外磁场的作用，但其中的自旋没有相互作用，即

$$\phi_{\uparrow\downarrow} = \phi_{\parallel} = 0$$

$$\Delta\phi = 0$$

这样，我们可以给出

$$\lambda_+ = e^{(\mu-u_+)/kT}$$

$$\lambda_- = e^{(\mu-u_-)/kT}$$

并进一步给出

$$\frac{\overline{N}_+}{\overline{N}_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-} = e^{-(u_+-u_-)/kT} = e^{-\Delta u/kT}$$

式中

$$\Delta u = u_+ - u_-$$

而$\Delta u$的数值决定于自旋的磁矩和外磁场的强度等，我们可以在具体问题中具体考虑，这里不拟深究. 自旋体系中自旋总数的守恒给出

$$\overline{N} = \overline{N}_+ + \overline{N}_- = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{1-\lambda_+ - \lambda_-} = \frac{\lambda_+(1+e^{\Delta u/kT})}{1-\lambda_+(1+e^{\Delta u/kT})}$$

从而可以进一步给出

$$\lambda_+ = \frac{\overline{N}}{(1+\overline{N})(1+e^{\Delta u/kT})} < 1$$

$$\lambda_- = \lambda_+ \, e^{\Delta u/kT} = \frac{\overline{N} e^{\Delta u/kT}}{(1+\overline{N})(1+e^{\Delta u/kT})} < 1$$

$$(1-\lambda_+)(1-\lambda_-) > \lambda_+ \lambda_-$$

这样，我们已对给出前面公式的收敛性条件有所验证. 现在可以考虑一下体系中的近邻对数. 根据前面易兴模型给出的公式，我们可以得出下列三个方程：

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow}}{\overline{N}_{\downarrow\downarrow}} = \frac{\lambda_+ (1-\lambda_-)}{\lambda_- (1-\lambda_+)} = e^{-2\Delta u/kT}$$

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow} \cdot \overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{\overline{N}_{\uparrow\downarrow} \cdot \overline{N}_{\uparrow\downarrow}} = \frac{1}{4}$$

$$\overline{N}_{\uparrow\uparrow} + \overline{N}_{\downarrow\downarrow} + \overline{N}_{\uparrow\downarrow} = \overline{N}$$

在低温极限场合下，即$\dfrac{\Delta u}{kT} \to \infty$时，求解这三个方程后当给出

$$\overline{N}_{\downarrow\downarrow} = \overline{N}$$

$$\overline{N}_{\uparrow\uparrow} = \overline{N}_{\uparrow\downarrow} = 0$$

而在$\dfrac{\Delta u}{kT} \ll 1$的温度区间内，上述三个方程则给出

$$(1-e^{-2\Delta u/kT})^2 (\overline{N}_{\downarrow\downarrow})^2 - 2\overline{N}(1+e^{-2\Delta u/kT})\overline{N}_{\downarrow\downarrow} + (\overline{N})^2 = 0$$

求解这个二次方程后得出

$$\overline{N}_{\downarrow\downarrow} = \overline{N}\left[\frac{(1+e^{-2\Delta u/kT}) - 2e^{-\Delta u/kT}}{(1-e^{-2\Delta u/kT})^2}\right]$$

$$= \overline{N}\left[\frac{1-\left(\dfrac{\Delta u}{kT}\right)}{4-8\left(\dfrac{\Delta u}{kT}\right)}\right]$$

$$\overline{N}_{\uparrow\uparrow} = \overline{N}_{\downarrow\downarrow} \cdot e^{-2\Delta u/kT} = \overline{N}\left[\frac{1-3\left(\dfrac{\Delta u}{kT}\right)}{4-8\left(\dfrac{\Delta u}{kT}\right)}\right]$$

$$\overline{N}_{\uparrow\downarrow} = \sqrt{4\,\overline{N}_{\uparrow\uparrow} \cdot \overline{N}_{\downarrow\downarrow}} = \overline{N}\left[\frac{2-4\left(\dfrac{\Delta u}{kT}\right)}{4-8\left(\dfrac{\Delta u}{kT}\right)}\right] = \frac{1}{2}\overline{N}$$

这些结果指出，在高温极限下，自旋体系中近邻对 $\uparrow\uparrow$，$\downarrow\downarrow$，$\uparrow\downarrow$ 和 $\downarrow\uparrow$ 的数目都趋于极限值$\dfrac{1}{4}\overline{N}$. 这样的情况相当于自旋取向的完全无序，而在高温极限下给出这样的完全无序，显然是十分合理的.

在第十四章 §39 中讨论正规溶体时，我们将利用易兴模型在这里给出的公

式. 对处理有序 - 无序转化问题来说,易兴模型不但简单可取,而且一般也能给出很有意义的结果. 晚近利用易兴模型处理了多肽和核酸中螺旋构型的有序 - 无序转化问题,并已取得了有意义的结果. ①

## 36-4 热缺陷的统计理论

这里我们要交待一下处理不完全晶体中热缺陷的统计理论. 我们将看到,这样的统计理论实际上也可以纳入似化学平衡法的范畴中. 下面首先处理萧脱基缺陷的平衡分布问题.

我们先考虑一个完全晶体,它系由 $N$ 个 A 原子组成,它的能级和相应的简并度各为

$$E_1, E_2, \cdots, E_j, \cdots$$

和

$$\Omega_1, \Omega_2, \cdots, \Omega_j, \cdots$$

现在再考虑这个晶体中形成了 $N_h$ 个萧脱基空位,并设这个不完全晶体的能级和相应的简并度各为

$$(E_1 + N_h \phi_{\mathscr{S}}), (E_2 + N_h \phi_{\mathscr{S}}), \cdots, (E_j + N_h \phi_{\mathscr{S}}), \cdots$$

和

$$K(N, N_h)\Omega_1, K(N, N_h)\Omega_2, \cdots, K(N, N_h)\Omega_j, \cdots$$

在这里 $\phi_{\mathscr{S}}$ 是萧脱基缺陷的生成能,它的意义不难自明,而 $K(N, N_h)$ 代表 $N$ 个 A 原子和 $N_h$ 个空位分布在$(N + N_h)$ 个点阵位置上的方式或构型的数目,而我们不难给出

$$K(N, N_h) = \frac{(N + N_h)!}{N! N_h!}$$

这样,上述完全晶体的正则配分函数当为

$$\varphi(T, V, N) = \sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT}$$

而含有 $N$ 个 A 原子和 $N_h$ 个萧脱基空位的不完全晶体当给出正则配分函数

$$\begin{aligned} \varphi(T, V, N, N_h) &= \sum_j K(N, N_h) \Omega_j e^{-(E_j + N_h \phi_{\mathscr{S}})/kT} \\ &= \varphi(T, V, N) \times \Gamma(T, N, N_h) \end{aligned}$$

式中

$$\Gamma(T, N, N_h) = K(N, N_h) e^{-N_h \phi_{\mathscr{S}}/kT}$$

根据正则系综公式,完全晶体的自由能函数为

$$F(T, V, N) = -kT \ln \varphi(T, V, N)$$

---

① Zimm and Bragg, *J. Chem. Phys.*, **31**, 526(1959); Zimm, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1349(1960).

而上述不完全晶体的自由能函数为

$$F(T,V,N,N_h)=F(T,V,N)-kT\ln\Gamma(T,N,N_h)$$
$$=F(T,V,N)+[-kT\ln K(N,N_h)+N_h\phi_{\mathscr{S}}]$$

在温度 $T$°K 下达成热力学平衡时，不完全晶体中当含有能使它的自由能函数 $F(T,V,N,N_h)$ 趋于极小或使函数 $\Gamma(T,N,N_h)$ 趋于极大的萧脱基空位数 $N_h$，或即能满足下式的空位数 $N_h$：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_h}\right)_{T,V,N}=-kT\ln\left(\frac{N+N_h}{N_h}\right)+\phi_{\mathscr{S}}=0$$

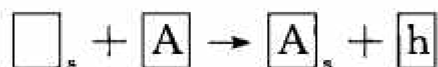
这个方程给出不完全晶体在 $T$°K 下的萧脱基空位的数目 $N_h$ 如下：

$$\frac{N_h}{N+N_h}=e^{-\phi_{\mathscr{S}}/kT}$$

在一般晶体中萧脱基缺陷的生成能 $\phi_{\mathscr{S}}$ 约在一个电子伏特上下，从而晶体的萧脱基缺陷数 $N_h\ll N$. 这样，我们可以给出，萧脱基缺陷的平衡公式为

$$N_h=Ne^{-\phi_{\mathscr{S}}/kT}$$

这里，我们应该及时交待一个很有意义的对比．从图 36-7 中可见，萧脱基缺陷的生成过程可以纳入下列似化学反应的形式中：



$$\boxed{\phantom{A}}_s+\boxed{A}\rightarrow\boxed{A}_s+\boxed{h}$$

式中 $\boxed{\phantom{A}}_s$ 和 $\boxed{A}_s$ 分别代表未被原子 A 和已被原子 A 占据的晶体表面位置，而 $\boxed{A}$ 和 $\boxed{h}$ 代表已被原子 A 和未被原子 A 占据的内部点阵位置. 它们已形式化为反应物和生成物分子. 根据化学热力学原理，上述过程作为一个等分子数反应当给出平衡常数如下：

$$\frac{N_{\boxed{A}_s}N_{\boxed{h}}}{N_{\Box_s}N_{\boxed{A}}}=e^{-\Delta G/RT}=e^{\Delta S/R}e^{-\Delta E/RT}$$

式中

$$N_{\boxed{A}}=N$$
$$N_{\boxed{h}}=N_h$$

考虑到晶体表面相当于晶体最外层的 A 原子和它们邻接的外围，我们当可得出，晶体中已被 A 原子占据的表面位置数 $N_{\boxed{A}_s}$ 应该是与未被 A 原子占据的表面位置数 $N_{\Box_s}$ 相等的，即

$$N_s=N_{\boxed{A}_s}=N_{\Box_s}$$

这个情况不难从图 36-7 中自明. 这样，结合前面得出的结果，上述似化学反应的平衡常数可以演化如下：

$$\frac{N_{\boxed{A}_s}N_{\boxed{h}}}{N_{\Box_s}N_{\boxed{A}}}\doteq\frac{N_sN_h}{N_sN}=\frac{N_h}{N}=e^{-\phi_{\mathscr{S}}/kT}$$

这个结果与上面的热力学示式对比后可以给出，上述似化学反应的熵变因子为

$$e^{\Delta S/R} = 1$$

而它的能量变化为

$$\Delta E = N_{\circ}\left[(\epsilon)_{(\boxed{A}_s+\boxed{h})} - (\epsilon)_{(\boxed{\ }_s+\boxed{A})}\right] = N_{\circ}\phi_{\mathscr{F}}$$

这个结果也是与生成能 $\varphi_{\mathscr{F}}$ 的含义相适应的. 因此，这个统计处理也可以纳入似化学平衡法中. 实际上，在缺陷固体的理论中，这样的模拟是深得人心的，人们已经把形式化为反应物和生成物分子的个体$\boxed{\ }_s$，$\boxed{A}$和$\boxed{A}_s$，$\boxed{h}$，认真地当作参与固体过程的化学个体来看待了.

现在我们要处理一下弗仑克尔缺陷的热力学平衡问题.

现设晶体中有 $N$ 个 A 原子，而其中有 $N_i$ 个 A 原子已进入点阵间隙，成为填隙原子$\triangle\!\!\!\!\!A$，同时在晶体点阵中产生 $N_i$ 个空位$\boxed{h}$，从而可以得出 $N_h = N_i$. 在晶体的点阵中，每个点阵位置摊到 $\alpha$ 个间隙. 这样，不完全晶体中 $(N-N_h)$ 或 $(N-N_i)$ 个 A 原子分布在 $N$ 个点阵位置上的方式或构型的数目为

$$\frac{N!}{(N-N_i)!N_i!}$$

而其中 $N_i$ 个填隙原子分布在 $\alpha N$ 个间隙位置上的方式或构型的数目为

$$\frac{(\alpha N)!}{N_i!(\alpha N-N_i)!}$$

最后，我们定义构型数函数

$$K(N,N_i) = \frac{N!}{(N-N_i)!N_i!} \times \frac{(\alpha N)!}{N_i!(\alpha N-N_i)!}$$

而晶体中产生每一个弗仑克尔缺陷所须消耗的能量或它的生成能设为 $\phi_{\mathscr{F}}$，则上述不完全晶体的正则配分函数为

$$\varphi(T,V,N,N_i) = \varphi(T,V,N) \times \Gamma(T,N,N_i)$$

式中

$$\Gamma(T,N,N_i) = K(N,N_i)e^{-N_i\phi_{\mathscr{F}}/kT}$$

根据正则系综公式，上述不完全晶体的自由能函数为

$$\begin{aligned} F(T,V,N,N_i) &= F(T,V,N) - kT\ln\Gamma(T,N,N_i) \\ &= F(T,V,N) + [-kT\ln K(T,N,N_i) + N_i\phi_{\mathscr{F}}] \end{aligned}$$

在温度 $T$°K 下，晶体中弗仑克尔缺陷的热力学平衡给出

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N} = 0$$

$$-kT\ln\left[\frac{(N-N_i)(\alpha N-N_i)}{(N_i)^2}\right] + \phi_{\mathscr{F}} = 0$$

$$\frac{(N_i)^2}{(N-N_i)(\alpha N-N_i)} = e^{-\phi_{\mathscr{F}}/kT}$$

对一般晶体来说，弗仑克尔缺陷的生成能 $\phi_{\mathscr{F}}$ 也在一个电子伏特上下，从而晶体的弗仑克尔缺陷数 $N_i \ll N$. 这样，我们可以得出

$$N_i = \sqrt{\alpha} N \mathrm{e}^{-\phi_{\mathscr{F}}/2kT}$$

我们也可以应用似化学平衡方法得出上式. 弗仑克尔缺陷的生成过程可以模拟为下列似化学反应：



式中 △ 和 Ⓐ 代表未被 A 原子占据和已被 A 原子占据的间隙位置. 根据化学热力学原理，上述似化学反应的平衡常数为

$$\frac{N_{\boxed{h}} \cdot N_{\text{Ⓐ}}}{N_{\Delta} \cdot N_{\text{Ⓐ}}} = \frac{N_i^2}{(\alpha N - N_i)(N - N_i)} = \mathrm{e}^{\Delta S/R} \mathrm{e}^{-\Delta E/RT}$$

如果我们考虑似化学反应的熵变因子

$$\mathrm{e}^{\Delta S/R} = 1,$$

并把似化学反应的能量变化鉴定为

$$\Delta E = N_{\circ}[(\varepsilon)_{(\boxed{h}+\text{Ⓐ})} - (\varepsilon)_{(\Delta+\boxed{A})}] = N_{\circ}\phi_{\mathscr{F}}$$

我们就一样可以得出前面的公式

$$\frac{N_i^2}{(\alpha N - N_i)(N - N_i)} = \mathrm{e}^{-\phi_{\mathscr{F}}/kT}$$

不完全晶体中的无序还可以通过杂质和其他因素表现出来，而不完全晶体中杂质原子的平衡分布问题也可以按照这里交待的原理进行处理.

本章交待了晶体统计理论中的两个比较重要的方面. 第一个方面是晶体的振动和比热公式. 有关这个方面的原理、方法和成果都是很有意义的. 有关晶体中无序和缺陷的热力学平衡的问题也是统计理论的一个重要的用武之地. 在这个方面，我们先交待和阐明了这样一个论点：晶体的点阵结构以及偏离点阵周期性的无序和缺陷是晶体适应热力学规律的结果. 然后，我们通过自旋体系交待了处理有序-无序转化的易兴模型，并引出了一个能代表似化学平衡法的基本公式. 在统计理论的似化学平衡法中，有序-无序转化过程和缺陷的生成过程可以模拟为一个似化学反应，而这样的似化学反应一般可以纳入下列两个类型：





它们分别给出基本公式如下：

$$\frac{N_{AA} \cdot N_{BB}}{N_{AB} \cdot N_{AB}} = \frac{1}{4} \mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon_{(\mathrm{I})}/kT}$$

$$\frac{N_C \cdot N_D}{N_A \cdot N_B} = \mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon_{(\mathrm{II})}/kT}$$

式中

$$\Delta\varepsilon_{(\mathrm{I})} = (\varepsilon)_{(\mathrm{AA+BB})} - (\varepsilon)_{(\mathrm{AB+AB})}$$
$$\Delta\varepsilon_{(\mathrm{II})} = (\varepsilon)_{(\mathrm{C+D})} - (\varepsilon)_{(\mathrm{A+B})}$$

统计理论的似化学平衡法将在第十四章中处理正规溶体时进一步得到应用.

## 习　　题

XIII-1　请对比晶体振动和比热理论中的经典模型、爱因斯坦模型和德拜模型.

XIII-2　请推引德拜晶体比热理论中的下列公式：

$$n'(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{4\pi V}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu$$

$$n(\nu)\mathrm{d}\nu = 9N\frac{\nu^2}{\nu_{\mathrm{D}}^3}\mathrm{d}\nu$$

$$E_{\mathrm{V}} = (E_{\mathrm{V}})_0 + 9NkT\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3\int_0^{\Theta_{\mathrm{D}}/T}\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

$$C_{\mathrm{V}} = 3Nk\left[3\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3\int_0^{\Theta_{\mathrm{D}}/T}\frac{\mathrm{e}^x x^4\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}\right.$$

XIII-3　为什么说，只要德拜模型本身没有问题，低温极限公式

$$\frac{C_{\mathrm{V}}}{3Nk} = 77.93\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3$$

可以应用在温度区间 $T = 0 \to \frac{\Theta_{\mathrm{D}}}{12}$ 内，而误差不致超过 1%.

XIII-4*　请根据弹性力学理论引出弹性波在固体中的传播速度公式

$$c_{\mathrm{T}}^2 = \frac{3(1-2\sigma)}{2\rho\kappa(1+\sigma)}$$
$$c_{\mathrm{L}}^2 = \frac{3(1-2\sigma)}{\rho\kappa(1+\sigma)}$$

并请进一步引出德拜温度公式

$$\Theta_{\mathrm{D}} = \frac{h}{k}\left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{1}{(\rho\kappa)^{\frac{1}{2}}\chi^{\frac{1}{3}}}$$

式中

$$\chi = \left(\frac{1+\sigma}{3}\right)^{\frac{3}{2}}\left[(1-\sigma)^{-\frac{3}{2}} + 2\left(\frac{2}{1-2\sigma}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

[参阅　王竹溪，统计物理学导论(1956)，273—276 页.]

XIII-5　为什么说，德拜晶体模型仍然不是一个完善的模型？它的毛病在哪里？请对此有所阐述.

XIII-6　请在单维模型上对比无限点阵结构、有限点阵结构和连续介质的振动理论.

XIII-7　请为单维德拜晶体推引振动能 $E_{\mathrm{V}}$ 和振动比热 $C_{\mathrm{V}}$ 的公式.

XIII-8　现在考虑一个非简谐的单维振子体系，振子的位能函数设为

$$\mathscr{V}(x) = \frac{1}{2}fx^2 - gx^3 - hx^4$$

请在经典场合下推引下列公式：

(1) $\bar{x} \doteq \dfrac{3gkT}{f^2}$

(2) $\bar{\varepsilon}_V \doteq kT\left[1+\left(\dfrac{6h}{f^2}+\dfrac{15g^2}{f^3}\right)kT\right]$

(3) $\bar{x} \doteq \dfrac{3g\bar{\varepsilon}_V}{f^2}$

ⅩⅢ-9　请根据 ⅩⅢ-8 中的结果阐述，如果晶体是一个简谐振动体系，就不会表现热膨胀等现象，而根据这些结果，请进一步推引一个相当于格留乃森(Grüneisen) 公式的方程

$$\frac{d\bar{x}}{dT} \doteq \frac{3g}{f^2}\left(\frac{d\bar{\varepsilon}_V}{dT}\right)$$

ⅩⅢ-10　为什么说，晶体采纳三维点阵结构是适应热力学要求的结果？

ⅩⅢ-11　请在石墨的结构模型上考虑下列问题：

(1) 碳原子在石墨中贯彻的是怎样的共价结合方式?请与它在金刚石中结合方式有所对比.

(2) 在石墨的层型分子中贯彻碳原子共价结合方式的是一个二维点阵，而在石墨中全面贯彻碳原子结合方式的却仍然是一个三维点阵. 请对此有所阐明.

(3) 请对 ⅩⅢ-28 中给出的公式

$$(\tilde{V}_{T,P})_{\text{金刚石}} < (\tilde{V}_{T,P})_{\text{石墨}}$$

有所阐明.

ⅩⅢ-12　请论证，$N_\text{。}$重旋转轴是一种不可能适应热力学要求的荒谬的对称元素. 如果不发展为三维点阵，单维点阵和二维点阵以及有关的螺旋轴和滑移面本身都不可能贯彻微粒的全面结合方式. 请对此有所阐述.

ⅩⅢ-13　请举例阐述，热力学规律既然可以要求晶体具有点阵结构，那么它也可以使晶体在点阵结构的基础上产生偏离点阵周期性的无序和缺陷.

ⅩⅢ-14　铬明矾的组成为 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，它是晶胞参数 $a = 12.2$Å 的立方晶体. 晶体中的铬离子 $Cr^{+++}$ 各拥有三个不成对电子，自旋磁矩设各为 $\mu = 3\mu_B$，而它们之间的最短距离为 $a/\sqrt{2}$. 请按公式 $\mu^2/r^3$ 求算两个相邻铬离子的自旋磁矩之间的互作用能 $\varepsilon_M$，并请验证 $\varepsilon_M \doteq 0.008k$ 厄. 经实验测定证实，铬明矾的顺磁化率曲线在 0.0037°K 处有一极大点，请对这个结果有所阐明. 铁、钴和镍等铁磁物质的居里点约为 1000°K，而 MnO，MnS 和 FeO 等反铁磁物质的居里点约为 500°K. 请说明，在这些物质中磁矩之间的直接互作用不是导致有序化的主要原因. 请求算晶体中核自旋取向有序化的温度上限.

[提示：一个 $\mu$ 厄 · 高斯$^{-1}$ 的磁矩在离它 $r$ 厘米处的点上产生一个强度为 $\mu/r^3$ 高斯的磁场.]

ⅩⅢ-15　设矩阵 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 各为 $m\times n$ 和 $n\times p$ 矩阵：

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1p} \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ b_{n1} & \cdots & b_{np} \end{pmatrix}$$

并设它们的乘积 $\boldsymbol{AB}$ 为矩阵 $\boldsymbol{C}$，则 $\boldsymbol{C}$ 是一个 $m \times p$ 矩阵：

$$\boldsymbol{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1p} \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ c_{m1} & \cdots & c_{mp} \end{pmatrix} = \boldsymbol{AB}$$

而它的组元为

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} b_{kj}$$

请根据矩阵乘法验证下列等式：

(1) $$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{pmatrix}$$

(2) $$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}c_1 + a_{12}c_2 \\ a_{21}c_1 + a_{22}c_2 \end{pmatrix}$$

(3) $$(r_1 \quad r_2) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = (r_1 a_{11} + r_2 a_{12} \quad r_1 a_{21} + r_2 a_{22})$$

(4) $$(r_1 \quad r_2) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = r_1(a_{11}c_1 + a_{12}c_2) + r_2(a_{21}c_1 + a_{22}c_2)$$

XIII-16　现在考虑一个方阵

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

和行列式

$$\det(\boldsymbol{A} - \mathrm{d}\boldsymbol{E}) = \begin{vmatrix} a_{11} - d & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - d \end{vmatrix}$$

式中单元方阵

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

现设二次方程

$$\begin{vmatrix} a_{11} - d & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - d \end{vmatrix} = 0$$

的两个根各为 $d_1$ 和 $d_2$，则请验证下列结果：

(1) 上述行列式第一行中两个组元的代数余子式为

$$a_{22} - d, \quad -a_{21}$$

并可据以得出矩阵

$$\begin{pmatrix} a_{22} - d_1 \\ -a_{21} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} a_{22} - d_2 \\ -a_{21} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} a_{22} - d_1 & a_{22} - d_2 \\ -a_{21} & -a_{21} \end{pmatrix}$$

这样，我们可以得出

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_{22}-d_1 \\ -a_{21} \end{pmatrix} = d_1\begin{pmatrix} a_{22}-d_1 \\ -a_{21} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_{22}-d_2 \\ -a_{21} \end{pmatrix} = d_2\begin{pmatrix} a_{22}-d_2 \\ -a_{21} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_{22}-a_1 & a_{22}-d_2 \\ -a_{21} & -a_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{22}-d_1 & a_{22}-d_2 \\ -a_{21} & -a_{21} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} d_1 & 0 \\ 0 & d_2 \end{pmatrix}$$

(2) 现在定义方阵

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

的伴方阵为

$$\mathbf{adj}\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{21} \\ B_{12} & B_{22} \end{pmatrix}$$

而 $B_{ij}$ 为行列式

$$\det\boldsymbol{B} = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix}$$

中组元 $b_{ij}$ 的代数余子式. 这样，我们可以得出公式

$$\boldsymbol{B}\ \mathbf{adj}\ \boldsymbol{B} = (\det\boldsymbol{B})\boldsymbol{E}$$

或

$$\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{21} \\ B_{12} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

从而可以进一步得出，方阵 $\boldsymbol{B}$ 的倒易方阵为

$$\boldsymbol{B}^{-1} = \frac{1}{\det\boldsymbol{B}}\ \mathbf{adj}\ \boldsymbol{B}$$

或

$$\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix}}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix}$$

(3) 我们可按(2) 中的公式得出，方阵

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} a_{22}-d_1 & a_{22}-d_2 \\ -a_{21} & -a_{21} \end{pmatrix}$$

的倒易方阵为

$$\boldsymbol{B}^{-1} = \begin{pmatrix} a_{22}-d_1 & a_{22}-d_2 \\ -a_{21} & -a_{21} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} -\dfrac{1}{d_1-d_2} & -\dfrac{a_{22}-d_2}{a_{21}(d_1-d_2)} \\ \dfrac{1}{d_1-d_2} & \dfrac{a_{22}-d_1}{a_{21}(d_1-d_2)} \end{pmatrix}$$

并可验证等式

$$\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{B} = \boldsymbol{E}$$

(4) 根据(1) 和(3) 中的结果，我们可以得出

$$\boldsymbol{B}^{-1}\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} d_1 & 0 \\ 0 & d_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}^M = \left[ \boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1} \right]^M$$

$$= \boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1}$$

$$\cdots \boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \boldsymbol{B}\boldsymbol{B}^{-1}$$

$$= \boldsymbol{B} \left[ \boldsymbol{B}^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \boldsymbol{B} \right]^M \boldsymbol{B}^{-1}$$

$$= \boldsymbol{B} \begin{pmatrix} d_1 & 0 \\ 0 & d_2 \end{pmatrix}^M \boldsymbol{B}^{-1}$$

$$= \boldsymbol{B} \begin{pmatrix} d_1^M & 0 \\ 0 & d_2^M \end{pmatrix} \boldsymbol{B}^{-1}$$

式中 $M$ 为一正整数.

XⅢ-17　现在根据易兴模型考虑一个自旋体系，它的每一种取向排列当在体系的正则配分函数中贡献一个项，例如我们可以在配分函数中为取向排列

$$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow$$

给出相应的项

$$a_{\uparrow} a_{\uparrow\downarrow} a_{\downarrow\uparrow} a_{\uparrow\uparrow} a_{\uparrow\downarrow} a_{\downarrow\uparrow} a_{\uparrow\uparrow} a_{\uparrow\uparrow} a_{\uparrow\downarrow} a_{\downarrow\uparrow}$$

这样，我们也可以借矩阵来表达自旋体系的配分函数.

(1) 请论证，二个自旋组成的体系的正则配分函数可以写成下列矩阵形式：

$$\varphi = (a_{\downarrow} a_{\uparrow}) \begin{pmatrix} a_{\downarrow\downarrow} & a_{\downarrow\uparrow} \\ a_{\uparrow\downarrow} & a_{\uparrow\uparrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

(2) 请论证，$N$ 个自旋组成的体系的正则配分函数可以写成下列矩阵形式：

$$\varphi = (a_{\downarrow} a_{\uparrow}) \begin{pmatrix} a_{\downarrow\downarrow} & a_{\downarrow\uparrow} \\ a_{\uparrow\downarrow} & a_{\uparrow\uparrow} \end{pmatrix}^{N-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

[参阅习题 XⅢ-15.]

XⅢ-18　根据自旋体系的正则配分函数

$$\varphi = (a_{\downarrow} a_{\uparrow}) \begin{pmatrix} a_{\downarrow\downarrow} & a_{\downarrow\uparrow} \\ a_{\uparrow\downarrow} & a_{\uparrow\uparrow} \end{pmatrix}^{N-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

请论证下列结果：

(1) 在上述表达式中，我们可以鉴定

$$a_{\downarrow} = e^{-u_{-}/kT}$$

$$a_{\uparrow} = e^{-u_{+}/kT}$$

$$a_{\downarrow\downarrow} = e^{-u_{-}/kT} e^{-\phi_{\parallel}/kT}$$

$$a_{\downarrow\uparrow} = e^{-u_{+}/kT} e^{-\phi_{\uparrow\downarrow}/kT}$$

$$a_{\uparrow\downarrow} = e^{-u_{-}/kT} e^{-\phi_{\uparrow\downarrow}/kT}$$

$$a_{\uparrow\uparrow} = e^{-u_{+}/kT} e^{-\phi_{\parallel}/kT}$$

(2) 上述表达式可以进一步演化成

$$\varphi = e^{-Nu_-/kT} e^{-(N-1)\phi_\parallel/kT} \varphi'$$

$$\varphi' = (1\chi)\begin{pmatrix}1 & \psi\chi \\ \psi & \chi\end{pmatrix}^{N-1}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

式中

$$\chi = e^{-\Delta u/kT} = e^{-(u_+-u_-)/kT}$$

$$\psi = e^{-\Delta\phi/kT} = e^{-(\phi_{\uparrow\downarrow}-\phi_\parallel)/kT}$$

(3) 现在考虑没有外磁场作用的场合,即 $\Delta u = 0$ 或 $\chi = 1$ 的场合,(2) 中的矩阵当为

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix}1 & \psi \\ \psi & 1\end{pmatrix}$$

而行列式方程

$$\begin{vmatrix}1-d & \psi \\ \psi & 1-d\end{vmatrix} = 0$$

的两个根各为

$$d_1 = 1-\psi$$

$$d_2 = 1+\psi$$

而在矩阵方程

$$\boldsymbol{B}^{-1}\begin{pmatrix}1 & \psi \\ \psi & 1\end{pmatrix}\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix}1-\psi & 0 \\ 0 & 1+\psi\end{pmatrix}$$

中,矩阵 $\boldsymbol{B}$ 和它的倒易矩阵各为

$$\boldsymbol{B} = \psi\begin{pmatrix}1 & -1 \\ -1 & -1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{B}^{-1} = \frac{1}{2\psi}\begin{pmatrix}1 & -1 \\ -1 & -1\end{pmatrix}$$

这样,我们可以得出

$$2\varphi' = (1\quad 1)\begin{pmatrix}1 & -1 \\ -1 & -1\end{pmatrix}\begin{bmatrix}(1-\psi)^{N-1} & 0 \\ 0 & (1+\psi)^{N-1}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1 \\ -1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

$$\varphi' = 2(1+\psi)^{N-1}$$

如果考虑到 $N \doteq N-1$,我们最后可以得出,体系的正则配分函数为

$$\varphi = (2)e^{-N(u+\phi_\parallel)/kT}(1+e^{-\Delta\phi/kT})^N$$

这个结果与 36-3 中得出者只差一个因子(2),而这个意义不大的因子正是我们在 36-3 中推引取向组合的排列数 $h(N_+, N_-, N_{\uparrow\downarrow})$ 的公式时略去的.在那里我们只考虑自旋 ↑ 的每一种分段方式与自旋 ↓ 的每一种分段方式按照各段首尾相接后给出的排列数,实际上还可将自旋 ↓ 的分段与自旋 ↑ 的分段首尾相接后再给出这么多的排列来.

[参阅　习题 ⅩⅢ-16 和 ⅩⅢ-17.]

ⅩⅢ-19* 　请在 ⅩⅢ-18 和 ⅩⅢ-19 中介绍的矩阵法的基础上阅读有关多肽链中氢键体系有序-无序转化问题的文献,并请交待这个问题的处理方法以及取得的结果.

[参阅　Davidson, Statistical Mechanics(1962), 385 页; Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.*, **31**, 526(1959).]

XⅢ-20　请为单维自旋体系引出巨配分函数公式

$$\Xi(T,\mu_+,\mu_-,a) = \frac{1}{(1-\lambda_+)(1-\lambda_-)-\lambda_+\lambda_- y^2}$$

和易兴模型的基本公式

$$\frac{\overline{N}_{\uparrow\uparrow}\cdot\overline{N}_{\downarrow\downarrow}}{(\overline{N}_{\uparrow\downarrow})^2} = \frac{1}{4}e^{2(\phi_{\uparrow\downarrow}-\phi_{\parallel})/kT}$$

XⅢ-21　现在考虑爱因斯坦晶体中生成萧脱基缺陷的问题. 晶体中原子的振动频率设为 $\nu$,而每个原子的配位数为 $c$,并设每一个空位周围的 $c$ 个原子的振动频率已从 $\nu$ 降为 $\nu'$,而若 $h\nu \ll kT$ 时,则请论证下列两个结果:

(1) 上述爱因斯坦晶体在生成每一个萧脱基缺陷时所取得的振动熵增值约为 $3ck\ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)$

(2) 对上述爱因斯坦晶体来说,萧脱基缺陷的平衡公式当为

$$N_h \doteq Ne^{3c\ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)}e^{-\phi_{S}/kT}$$

XⅢ-22　现在考虑一个较重的金属元素的单质,它的低温和高温变体各为 $\alpha$ 和 $\beta$,它们之间转化点设为 $T_t$,它们的构型能设各为

$$(E_K)_\alpha = -\frac{1}{2}Nc_\alpha\phi_\alpha$$

$$(E_K)_\beta = -\frac{1}{2}Nc_\beta\phi_\beta$$

而这两种变体的振动熵设各为

$$(S_V)_\alpha = 3Nk\left[1+\ln\left(\frac{kT}{h\nu_\alpha}\right)\right]$$

$$(S_V)_\beta = 3Nk\left[1+\ln\left(\frac{kT}{h\nu_\beta}\right)\right]$$

请论证下列结果和结论:

(1) 两个变体之间的标准自由焓变为

$$\Delta G_T = (\widetilde{G}_T)_\beta - (\widetilde{G}_T)_\alpha = \frac{1}{2}N_0(c_\alpha\phi_\alpha - c_\beta\phi_\beta) + 3RT\ln\left(\frac{\nu_\beta}{\nu_\alpha}\right)$$

(2) 两个变体之间的转化点为

$$T_t = \frac{c_\beta\phi_\beta - c_\alpha\phi_\alpha}{6k\ln\left(\frac{\nu_\beta}{\nu_\alpha}\right)}$$

(3) 低温变体的基本频率要比高温变体者高,即 $\nu_\alpha > \nu_\beta$

XⅢ-23　现在考虑一个晶体,其中既有空位,也有填隙原子,晶体中的原子数、空位数和填隙原子数设各为 $N$,$N_h$ 和 $N_i$,但晶体的缺陷型式并不符合弗仑克尔缺陷模型的要求,即 $N_h \neq N_i$.

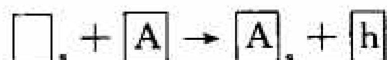
(1) 请根据统计理论引出平衡公式

$$N_h \doteq Ne^{-\phi_h/kT}$$

$$N_i \doteq \alpha Ne^{-\phi_i/kT}$$

并请阐明 $\phi_h$ 和 $\phi_i$ 的含义.

(2) 请根据似化学反应





引出(1)中的平衡公式,并请进一步印证(1)中为 $\phi_h$ 和 $\phi_i$ 所提出的说明.

XⅢ-24　氯化钾晶体的结构属于 NaCl 型. 在 KCl 晶体中,$K^+$ 和 $Cl^-$ 位置上会成对地出现空位,但它们都不会填在间隙中,它们之间当然也不可能互相置换,则请论证下列结果:

(1) 缺陷的平衡公式为

$$(N_h)_{K^+} = (N_h)_{Cl^-} = Ne^{-[(\phi_h)_{K^+}+(\phi_h)_{Cl^-}]/2kT}$$

(2) 缺陷的生成过程可以模拟为似化学反应



XⅢ-25　溴化银晶体的结构属于 NaCl 型. 在 AgBr 晶体中,Ag 和 Br 都可以生成弗仑克尔缺陷. 请论证下列结果:

(1) 缺陷的平衡公式为

$$(N_h)_{Ag} = (N_i)_{Ag} = N\sqrt{2\alpha}\cdot e^{-(\phi_{\mathscr{F}})_{Ag}/2kT}$$

$$(N_h)_{Br} = (N_i)_{Br} = N\sqrt{2\alpha}\cdot e^{-(\phi_{\mathscr{F}})_{Br}/2kT}$$

(2) 缺陷的生成过程可以模拟为似化学反应





XⅢ-26*　在 36-1 中论证晶体中点阵结构的热力学起因时,我们曾考虑了能量因素,亦即位能因素. 但在那里我们并未进一步结合公式 $\Delta x\cdot\Delta P_x\sim h$ 和 $\varepsilon_1\sim h^2/8m(\Delta x)^2$ 考虑有关的量子效应,即零点动能效应. 请阐述,He 之所以不能在常压下进入晶态(图 24-3),当与这种零点动能效应有关,而对一般化学物质来说,这样的效应比起位能效应来,并不占有主导地位.

[参阅　London, *J. Phys. Chem.*, **43**, 49(1939).]

# 第十四章 正规溶体

这里的溶体主要指二元的固溶体和溶液. 我们仍将在点阵模型和只考虑最近邻作用的基础上介绍溶体的统计理论. 但即使在这样的基础上,我们也还需要进一步确定一个形式简单而并未丢失溶体实质的简单模型. 相当于这个简单模型的溶体就是所谓正规溶体①. 而即使在处理正规溶体时,仍须采用近似方法. 在这里,我们将交待两种等级不同的近似. 它们是高尔斯基-布喇格(Горский-Bragg)近似②和似化学平衡近似. 任何溶体都离不开不同组分的混合,而混合也是一个对溶体的热力学影响最突出的因素. 我们都知道,溶体有一系列特有的表现和效应,我们在这里交待统计理论主要将着眼于这样的效应.

## § 37 正规溶体模型和高尔斯基-布喇格近似

我们先要交待一下正规溶体模型,然后为正规溶体引出配分函数和热力学函数的一般公式. 在具体处理正规溶体之前,我们还须交待高尔斯基-布喇格近似的要点.

### 37-1 正规溶体模型

作为一个相倚子体系,晶体的能量函数为

$$E(\mathrm{q},\mathrm{p}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}(\mathrm{p}_{x_i}^2 + \mathrm{p}_{y_i}^2 + \mathrm{p}_{z_i}^2) + U(\mathrm{q})$$

在点阵模型的基础上,晶体的位能函数可以给成

$$U(\mathrm{q}) = U_0 + \sum_{i=1}^{N} u(x_i, y_i, z_i)$$

式中 $x_i, y_i, z_i$ 代表第 $i$ 个点阵位置上的分子的中心偏离这个点阵点的坐标量,这里的分子也可以理解为原子等其他微粒. 定域分子的位能函数 $u(x_i, y_i, z_i)$ 则代表这个分子在偏离其点阵点的坐标量达 $x_i, y_i, z_i$ 时对晶体的位能函数 $U(\mathrm{q})$ 所作的贡献,而当每个分子中心并不偏离它的点阵点时,这个函数应趋于零,而晶体的位

---

① Guggenheim, Mixtures (1952), Chap. IV; Rushbrooke, Introduction to Statistical Mechanics (1949), Chap. XVIII.

② Gorsky, *Z. Phys.*, **50**, 64 (1928); Bragg and Williams, *Proc. Roy. Soc.*, **A145**, 699 (1934); **A151**, 540 (1935).

能函数 $U(q)$ 趋于 $U_0$，即

$$u(0,0,0)=0$$

$$U(q)=U_0+\sum_{i=1}^{N}u(0,0,0)=U_0$$

这样，晶体的能量可以写成

$$E(q,p)=U_0+\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{2m}p_i^2+u(x_i,y_i,z_i)\right]=E_K+E_{Ak}$$

式中 $U_0$ 或 $E_K$ 称为晶体的构型能，它们的绝对值实际上就是晶体的点阵能，而晶体构型能的零点取在分子无限分离时的基态上. 式中 $U_0$ 以外的部分 $E_{Ak}$ 称为晶体的声能. 在第十二章的 § 33 中，我们已经详细交待过这些表达式. 根据液体的似晶态模型，这些表达式也可适用于液体. 下面我们要把这些表达式进一步应用于二元溶体.

现在考虑两个分别由 $N_A$ 个 A 分子和 $N_B$ 个 B 分子组成的单组分晶体 A 和 B，其中分子 A 或 B 的配位数设都为 $c$，并设 $N_A+N_B=N$. 它们的能量函数可分别写成

$$[E(q,p)]_A=[U_0]_A+\sum_{i=1}^{N_A}\left[\frac{1}{2m_A}(p_i^2)_A+u_A(x_i,y_i,z_i)\right]$$
$$=[E_K]_A+[E_{Ak}]_A$$
$$[E(q,p)]_B=[U_0]_B+\sum_{i=1}^{N_B}\left[\frac{1}{2m_B}(p_i^2)_B+u_B(x_i,y_i,z_i)\right]$$
$$=[E_K]_B+[E_{Ak}]_B$$

式中

$$[U_0]_A=[E_K]_A=-\frac{1}{2}N_A c\phi_{AA}$$

$$[U_0]_B=[E_K]_B=-\frac{1}{2}N_B c\phi_{BB}$$

在这里，$\frac{1}{2}N_A c$ 和 $\frac{1}{2}N_B c$ 各为这两个单组分晶体中的 AA 和 BB 近邻对的数目，而 $-\phi_{AA}$ 和 $-\phi_{BB}$ 代表每一个近邻对 AA 和 BB 分别在构型能 $[E_K]_A$ 和 $[E_K]_B$ 中的贡献. 这样，单组分晶体 A 和 B 的位能函数可以分别写成

$$[U(q)]_A=\sum_{i=1}^{N_A}\left[-\frac{1}{2}c\phi_{AA}+u_A(x_i,y_i,z_i)\right]$$

$$[U(q)]_B=\sum_{i=1}^{N_B}\left[-\frac{1}{2}c\phi_{BB}+u_B(x_i,y_i,z_i)\right]$$

而单组分晶体中 A 分子和 B 分子的位能函数各为

$$[u_A(q)]_A = -\frac{1}{2}c\phi_{AA} + u_A(x,y,z)$$

$$[u_B(q)]_B = -\frac{1}{2}c\phi_{BB} + u_B(x,y,z)$$

现在我们要考虑上面的 $N_A$ 个 A 分子和 $N_B$ 个 B 分子一起组成一个固溶体，而分子 A 和 B 的大小很相仿佛，从而在固溶体中每个 A 分子和 B 分子仍然各自占据一个相仿的点阵位置，而它们的配位数仍然都为 $c$. 我们也可以把固溶体的能量函数分成构型能和声能，即

$$[E(q,p)]_{A,B} = (E_K)_{A,B} + (E_{Ak})_{A,B}$$

而确定一个形式简单和轮廓正确的溶体模型的关键在于如何把溶体的构型能和声能部分各纳入简单而适当的形式中.

我们首先可以把上述固溶体的声能函数纳入下列形式中：

$$[E_{Ak}]_{A,B} = \sum_{i=1}^{N_A}\left[\frac{1}{2m_A}(p_i^2)_A + u_A(x_i,y_i,z_i)\right] + \sum_{i=1}^{N_B}\left[\frac{1}{2m_B}(p_i^2)_B + u_B(x_i,y_i,z_i)\right]$$

式中函数 $u_A(x,y,z)$ 和 $u_B(x,y,z)$ 仍为分子 A 和 B 分别在单组分晶体 A 和 B 中时的两个函数. 在谋取合理的溶体模型的进程中，这样的简化措施是一个重要的环节.

现在再回来分析一下固溶体的构型能问题. 在上述固溶体中，$N_A$ 个 A 分子和 $N_B$ 个 B 分子既已混合，A 分子的 c 个近邻中也可以有 B 分子，B 分子的 c 个近邻中也可以有 A 分子. 这样，固溶体中除有 AA 和 BB 近邻对外，还当有 AB 近邻对. 现设上述固溶体中 AA，BB 和 AB 近邻对的数目各为 $N_{AA}$，$N_{BB}$ 和 $N_{AB}$，每个 AA，BB 和 AB 近邻对在固溶体的构型能中的贡献设各为 $-\phi_{AA}$，$-\phi_{BB}$ 和 $-\phi_{AB}$，则固溶体的构型能当为

$$[E_K]_{A,B} = -N_{AA}\phi_{AA} - N_{BB}\phi_{BB} - N_{AB}\phi_{AB}$$

式中 $-\phi_{AA}$ 和 $-\phi_{BB}$ 也是每个 AA 和 BB 近邻对分别在单组分晶体的构型能 $[E_K]_A$ 和 $[E_K]_B$ 中的贡献. 而根据固溶体中的分子数和分子的配位数，我们可以给出

$$2N_{AA} + N_{AB} = cN_A$$

$$2N_{BB} + N_{AB} = cN_B$$

并进一步得出

$$N_{AA} = \frac{1}{2}cN_A - \frac{1}{2}N_{AB}$$

$$N_{BB} = \frac{1}{2}cN_B - \frac{1}{2}N_{AB}$$

这样，固溶体的构型能可以写成

$$[E_K]_{A,B} = -\frac{1}{2}cN_A\phi_{AA} - \frac{1}{2}cN_B\phi_{BB} + N_{AB}\left(\frac{1}{2}\phi_{AA} + \frac{1}{2}\phi_{BB} - \phi_{AB}\right) = -\frac{1}{2}cN_A\phi_{AA} - \frac{1}{2}cN_B\phi_{BB} + N_{AB}\phi$$

式中溶体的能量参数

$$\phi = \frac{1}{2}\phi_{AA} + \frac{1}{2}\phi_{BB} - \phi_{AB}$$

能量参数 $\phi$ 的含义不难从下式自明：

$$\Delta E_K = [E_K]_{A,B} - \{[E_K]_A + [E_K]_B\} = N_{AB}\phi$$

$$\Delta E(q,p) = [E(q,p)]_{A,B} - \{[E(q,p)]_A + [E(q,p)]_B\} = N_{AB}\phi$$

单组分晶体 A 内部的一个 A 分子与单组分晶体 B 内部的一个 B 分子互换后，两个晶体的构型能总共将取得下列增量：

$$(-c\phi_{AB} - c\phi_{AB}) - (-c\phi_{AA} - c\phi_{BB}) = 2\phi$$

因此，溶体的能量参数 $\phi$ 可以称为分子 A 和 B 的互换能. 应该指出，参数 $\phi_{AA}$，$\phi_{BB}$ 和 $\phi_{AB}$ 都依赖于晶体和溶体的体积.

根据上面的分析，我们最后可以把固溶体的位能函数纳入下列形式中：

$$U(q) = \sum_{i=1}^{N_A}\left\{-\frac{1}{2}[(c_{AA})_i\phi_{AA} + (c_{AB})_i\phi_{AB}] + u_A(x_i, y_i, z_i)\right\} + \sum_{i=1}^{N_B}\left\{-\frac{1}{2}[(c_{BB})_i\phi_{BB} + (c_{BA})_i\phi_{AB}] + u_B(x_i, y_i, z_i)\right\}$$

式中 $(c_{AA})_i$ 和 $(c_{AB})_i$ 各为与第 $i$ 个 A 分子配位的 c 个近邻中 A 分子和 B 分子的数目，而 $(c_{BB})_i$ 和 $(c_{AB})_i$ 各为与第 $i$ 个 B 分子配位的 c 个近邻中 B 分子和 A 分子所占的数目. 根据上式，固溶体中分子 A 和 B 的位能函数可以分别纳入下列形式中：

$$[u_A(q)]_{A,B} = -\frac{1}{2}(c_{AA}\phi_{AA} + c_{AB}\phi_{AB}) + u_A(x,y,z)$$

$$[u_B(q)]_{A,B} = -\frac{1}{2}(c_{BB}\phi_{BB} + c_{BA}\phi_{AB}) + u_B(x,y,z)$$

这个结果指出，固溶体中分子 A 和 B 的位能函数 $[u_A(q)]_{A,B}$ 和 $[u_B(q)]_{A,B}$，比起它们在单组分晶体中时的位能函数 $[u_A(q)]_A$ 和 $[u_B(q)]_B$ 来，只在参数项中有差别. 这种情况示意于图 37-1 中. 以上交待的溶体模型称为正规溶体. 根据似晶态模型，上述在固溶体上引出的模型也可适当地推广于溶液的场合.

总结起来，正规溶体是在点阵模型和只考虑最近邻作用的基础上建立起来的溶体模型，而在这个模型中，我们还在上述基础上进一步规定：分子 A 和 B 是占据

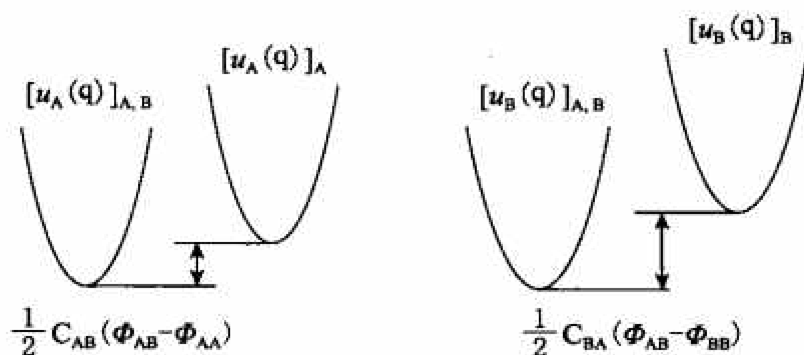



图 37-1　正规溶体和单组分晶体中分子 A 和 B 的位能函数的对比

相仿的点阵位置和大小很相仿佛的分子；固溶体的构型能为

$$[E_K]_{A,B} = [E_K]_A + [E_K]_B + N_{AB}\phi,$$

式中互换能

$$\phi = \frac{1}{2}\phi_{AA} + \frac{1}{2}\phi_{BB} - \phi_{AB}$$

固溶体中分子 A 和 B 的位能函数，比起它们在单组分晶体中的位能函数来，只在参数项中有差别. 以后，我们将看到，当分子 A 和 B 的互换能 $\phi=0$ 时，正规溶体当还原为遵守喇乌耳定律的完全溶体或理想溶体. 下面我们将按照正规溶体模型写出溶体的配分函数和热力学函数.

### 37-2　正规溶体的配分函数和热力学函数

作为一个定域相倚子体系，晶体的正则配分函数可以写成

$$\begin{aligned}\varphi(T,V,N) &= \sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT} \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\int\cdots\int e^{-E(q,p)/kT}\,d\tau_1\cdots d\tau_N \\ &= \left[Q_{Tr}^*\int e^{-u(q)/kT}\,d\tau\right]^N\end{aligned}$$

这样，我们可以为前面的单组分晶体 A 和 B 写出正则配分函数如下：

$$\begin{aligned}\varphi_A &= \sum_{j'}[\Omega_{j'}]_A e^{-[E_{j'}]_A/kT} \\ &= \left[(Q_{Tr}^*)_A\int e^{-[u_A(q)]_A/kT}\,d\tau\right]^{N_A} \\ &= \left[f_A e^{\frac{1}{2}c\phi_{AA}/kT}\right]^{N_A},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_B &= \sum_{j''}[\Omega_{j''}]_B e^{-[E_{j''}]_B/kT} \\ &= \left[(\Omega_{Tr}^*)_B\int e^{-[u_B(q)]_B/kT}\,d\tau\right]^{N_B} \\ &= \left[f_B e^{\frac{1}{2}c\phi_{BB}/kT}\right]^{N_B}\end{aligned}$$

式中

$$f_{\mathrm{A}} = (Q^{*}_{\mathrm{Tr}})_{\mathrm{A}}\int \mathrm{e}^{-u_{\mathrm{A}}(x,y,z)}\,\mathrm{d}\tau$$

$$f_{\mathrm{B}} = (Q^{*}_{\mathrm{Tr}})_{\mathrm{B}}\int \mathrm{e}^{-u_{\mathrm{B}}(x,y,z)}\,\mathrm{d}\tau$$

下面我们要进一步给出正规固溶体(A,B)的正则配分函数,但在进行这一工作之前,我们首先要明确一下固溶体(A,B)中分子A和B的排列和组合问题.

固溶体(A,B)中 $N_{\mathrm{A}}$ 个A分子和 $N_{\mathrm{B}}$ 个B分子分布在$(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})$个点阵位置上的每一种确定的方式,称为固溶体的一个排列.而前面我们已经得出,固溶体的构型能公式为

$$[E_{\mathrm{K}}]_{(\mathrm{A,B})} = [E_{\mathrm{K}}]_{\mathrm{A}} + [E_{\mathrm{K}}]_{\mathrm{B}} + N_{\mathrm{AB}}\phi$$

从式中可见,固溶体的构型能直接取决于其中的AB近邻对的数目 $N_{\mathrm{AB}}$.我们不难设想,在每一个排列中,固溶体的近邻对AB的数目 $N_{\mathrm{AB}}$是确定的,而对应于某一个确定的AB近邻对数 $N_{\mathrm{AB}}$,往往可以有一系列不同的排列,这些排列则形成固溶体的一个组合.图37-2中示出两个属于同一组合的不同排列.现设上述固溶体有一个组合,它的AB近邻对数为 $N_{\mathrm{AB}}$,则隶属于这个组合的排列数可设为 $\mathscr{K}(N_{\mathrm{A}},N_{\mathrm{B}},N_{\mathrm{AB}})$或 $\mathscr{K}(N_{\mathrm{AB}})$,那么采用什么样的公式来求算组合的排列数,将在溶体的统计处理中成为一个关键性的问题.在单维的易兴模型上,组合的排列数公式实际上已在第十三章§36中引出.但在三维点阵模型上,我们必须利用各种近似措施来绕过这样的公式.在这个问题上,下面要交待的高尔斯基-布喇格处理代表一种近似,而在本章§39中行将介绍的似化学平衡处理也是一种近似.

A A B A B A A B B B A A A B B B
A A B B A B B B A A A B A A B B
A A A B B B B A B A A B A A B B

图37-2　固溶体的三个不同的排列,它们属于同一个组合,这是一个单维示意图

现在我们可以回来表达一下固溶体的正则配分函数了.如果我们能回顾一下上面表达晶体A和B的正则配分函数的原理和固溶体组合的排列数 $\mathscr{K}(N_{\mathrm{A}},N_{\mathrm{B}},N_{\mathrm{AB}})$的含义的话,就可不难得出,上述固溶体(A,B)的正则配分函数为

$$\begin{aligned}\varphi_{(\mathrm{A,B})} &= \sum_{j}[\Omega_j]_{(\mathrm{A,B})}\mathrm{e}^{-[E_j]_{(\mathrm{A,B})}/kT}\\ &= \sum_{N_{\mathrm{AB}}}\sum_{j'}\sum_{j''}\mathscr{K}(N_{\mathrm{AB}})[\Omega_{j'}]_{\mathrm{A}}[\Omega_{j''}]_{\mathrm{B}}\mathrm{e}^{-\{[E_{j'}]_{\mathrm{A}}+[E_{j''}]_{\mathrm{B}}+N_{\mathrm{AB}}\phi\}/kT}\\ &= \sum_{N_{\mathrm{AB}}}\mathscr{K}(N_{\mathrm{AB}})\mathrm{e}^{-N_{\mathrm{AB}}\phi/kT}\sum_{j'}[\Omega_{j'}]_{\mathrm{A}}\mathrm{e}^{-[E_{j'}]/kT}\\ &\quad\times\sum_{j''}[\Omega_{j''}]_{\mathrm{B}}\mathrm{e}^{-[E_{j''}]_{\mathrm{B}}/kT}\end{aligned}$$

$$= \varphi_A \varphi_B \sum_{N_{AB}} \mathscr{K}(N_{AB}) e^{-N_{AB}\phi/kT}$$

$$= \varphi_A \varphi_B \varphi_M (T, \phi, N_A, N_B),$$

式中关键性的因子

$$\varphi_M(T, \phi, N_A, N_B) \doteq \sum_{N_{AB}} \mathscr{K}(N_{AB}) e^{-N_{AB}\phi/kT}$$

可以定义为固溶体的混合构型配分函数.

根据晶体 A 和 B 以及固溶体(A,B)的正则配分函数,我们可以引出它们的自由能函数如下:

$$F_A = -kT\ln\varphi_A$$

$$F_B = -kT\ln\varphi_B$$

$$\begin{aligned} F_{(A,B)} &= -kT\ln\varphi_{(A,B)} \\ &= F_A + F_B - kT\ln\varphi_M \\ &= F_A + F_B + \Delta F \end{aligned}$$

式中关键性的项

$$\Delta F = -kT\ln\varphi_M$$

称为混合自由能. 根据正则系综公式,晶体 A 和 B 以及固溶体(A,B)的能量各为

$$E_A = kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi_A}{\partial T}\right) = NkT^2\left(\frac{\partial\ln f_A}{\partial T}\right) - \frac{1}{2}cN_A\phi_{AA}$$

$$E_B = kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi_B}{\partial T}\right) = NkT^2\left(\frac{\partial\ln f_B}{\partial T}\right) - \frac{1}{2}cN_B\phi_{BB}$$

$$E_{(A,B)} = kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi_{(A,B)}}{\partial T}\right) = E_A + E_B + \Delta E$$

式中关键性的项

$$\begin{aligned} \Delta E &= kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi_M}{\partial T}\right) \\ &= \left[\frac{\sum_{N_{AB}} N_{AB}\mathscr{K}(N_{AB}) e^{-N_{AB}\phi/kT}}{\varphi_M}\right]\phi \\ &= \overline{N_{AB}\phi} \end{aligned}$$

称为混合能. 我们不难鉴定,这里的$\overline{N_{AB}}$是固溶体(A,B)的 AB 近邻对数 $N_{AB}$在正则系综中的平均,即

$$\begin{aligned} \overline{N_{AB}} &= \frac{1}{\mathscr{N}}\left[\frac{\mathscr{N}}{\varphi_{(A,B)}} \sum_j N_{AB}[\Omega_j]_{(A,B)} e^{-[E_j]_{(A,B)}/kT}\right] \\ &= \frac{\sum_{N_{AB}} N_{AB}\mathscr{K}(N_{AB}) e^{-N_{AB}\phi/kT}}{\varphi_M} \end{aligned}$$

根据正则系综公式,我们可以进一步给出,晶体 A 和 B 以及固溶体(A,B)的熵函数各为

$$S_A = k\left(\frac{\partial T\ln\varphi_A}{\partial T}\right) = N_A k\left(\frac{\partial T\ln f_A}{\partial T}\right)$$

$$S_B = k\left(\frac{\partial T\ln\varphi_B}{\partial T}\right) = N_B k\left(\frac{\partial T\ln f_B}{\partial T}\right)$$

$$S_{(A,B)} = k\left[\frac{\partial T\ln\varphi_{(A,B)}}{\partial T}\right] = S_A + S_B + \Delta S$$

式中关键性的项

$$\begin{aligned}\Delta S &= k\left[\frac{\partial(T\ln\varphi_M)}{\partial T}\right]\\ &= \frac{\Delta E}{T} + k\ln\varphi_M\\ &= \frac{\overline{N}_{AB}\phi}{T} + k\ln\varphi_M\end{aligned}$$

称为混合熵.

从这些公式可见,固溶体热力学函数中关键性的部分有混合自由能 $\Delta F$,混合能 $\Delta E$ 和混合熵 $\Delta S$. 它们一方面决定着固溶体作为一个混合的定域相倚子体系的热力学行为,一方面又取决于混合构型配分函数 $\varphi_M(T,\phi,N_A,N_B)$和 AB 近邻对数 $N_{AB}$的系综平均$\overline{N_{AB}}$. 在以后的应用中,固溶体的配分函数和热力学函数公式. 特别是 $\Delta F$,$\Delta E$ 和 $\Delta S$ 的公式,将推广为包括溶液在内的正规溶体的公式.

### 37-3　高尔斯基-布喇格近似

前面已经看到,处理正规溶体的关键性环节在于求算混合构型配分函数 $\varphi_M(T,\phi,N_A,N_B)$和 $N_{AB}$的系综平均$\overline{N_{AB}}$. 在这个环节中,我们一般需要依靠各种近似,而近似既要能充分简化计算,但也要能尽可能保存正规溶体模型中的轮廓. 为此,我们首先需要明确一下正规溶体和完全溶体之间的界线.

我们已在前面指出,当分子 A 和 B 的互换能

$$\phi = \frac{1}{2}\phi_{AA} + \frac{1}{2}\phi_{BB} - \phi_{AB} = 0$$

时,它们组成的正规溶体还原为完全溶体. 应该说,凝聚态的完全溶体实际上很少可能是分子间没有互作用的独立子体系,即很少可能满足这样的关系:

$$\phi_{AA} = \phi_{BB} = \phi_{AB} = 0$$

但分子间互作用在或大或小的程度上满足下列关系,倒是一个具有现实意义的可能性:

$$\phi_{AB} = \frac{1}{2}(\phi_{AA} + \phi_{BB})$$

例如同位素置换分子之间的互作用有可能把这个关系满足得很好，而它们形成的溶体可以为完全溶体提供典型实例. 有必要在这里反复明确一下，本章谈到的溶体都指凝聚态下的溶体. 在正规溶体还原成完全溶体的特殊场合下，前面的混合构型配分函数公式给出

$$\varphi_{M}(T,\phi,N_{A},N_{B}) = \sum_{N_{AB}} \mathscr{K}(N_{AB}) e^{-N_{AB}\phi/kT}$$
$$= \sum_{N_{AB}} \mathscr{K}(N_{AB})$$
$$= \frac{(N_{A}+N_{B})!}{N_{A}!N_{B}!}$$

这样，溶体的混合自由能为

$$\Delta F = -kT\ln\frac{(N_{A}+N_{B})!}{N_{A}!N_{B}!}$$

它的混合能和混合熵分别为

$$\Delta E = \overline{N_{AB}}\phi = 0$$
$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} + k\ln\varphi_{M} = k\ln\frac{(N_{A}+N_{B})!}{N_{A}!N_{B}!}$$

在这里我们也无需求算 $N_{AB}$ 的平均 $\overline{N_{AB}}$. 根据第五章 § 13 中的公式，我们不难验证，就给出的这些结果来说，混合的定域独立子体系与完全溶体也没有什么明显的差别. 但正象上面指出的那样，它们的物理模型却并不相同.

现在我们要回来处理一般场合下的正规溶体. 但为了便于求算 $\overline{N_{AB}}$，我们有必要利用一下完全溶体的某些简单关系. 在这里我们将主要利用完全溶体的这样一个情况：完全溶体在不同的排列和组合中并不给出不同的构型能，从而其中的 $N_A$ 个 A 分子和 $N_B$ 个 B 分子完全机遇地分布在 $(N_A+N_B)$ 个点阵位置上. 根据这个情况，我们可以得出，在这个溶体中，每个点阵位置上出现 A 分子和 B 分子的可几率分别为

$$P_{A} = \frac{N_{A}}{N_{A}+N_{B}}$$
$$P_{B} = \frac{N_{B}}{N_{A}+N_{B}}$$

现在考虑这个完全溶体的正则系综，系综的 $\mathscr{N}$ 个标本体系中总共拥有的近邻对的数目为

$$\mathscr{N}\cdot\left[\frac{1}{2}c(N_{A}+N_{B})\right]$$

则系综中 AA，BB 和 AB 近邻对的总数当各为

$$\mathscr{N}\cdot\overline{N_{AA}} = \left\{\mathscr{N}\left[\frac{1}{2}c(N_{A}+N_{B})\right]\right\}\times(P_{A}\cdot P_{A})$$

$$= \mathcal{N}\left[\frac{1}{2}c\left(\frac{N_A^2}{N_A+N_B}\right)\right]$$

$$\mathcal{N}\cdot\overline{N_{BB}} = \left\{\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}c(N_A+N_B)\right]\right\}\times(P_B\cdot P_B)$$

$$= \mathcal{N}\left[\frac{1}{2}c\left(\frac{N_B^2}{N_A+N_B}\right)\right]$$

$$\mathcal{N}\cdot\overline{N_{BB}} = \left\{\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}c(N_A+N_B)\right]\right\}\times(P_A\cdot P_B+P_B\cdot P_A)$$

$$= \mathcal{N}\left[c\,\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right]$$

式中$\overline{N_{AA}}$,$\overline{N_{BB}}$和$\overline{N_{AB}}$各为 AA,BB 和 AB 近邻对数在正则系综中的平均,从而并可得出公式如下:

$$\overline{N_{AA}} = \frac{1}{2}c\left(\frac{N_A^2}{N_A+N_B}\right)$$

$$\overline{N_{BB}} = \frac{1}{2}c\left(\frac{N_B^2}{N_A+N_B}\right)$$

$$\overline{N_{AB}} = c\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)$$

根据这些公式,我们还可以为完全溶体得出下列关系:

$$\frac{\overline{N_{AA}}\cdot\overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}}\cdot\overline{N_{AB}}} = \frac{1}{4}$$

实际上,完全溶体的上述情况和给出的这些公式也适用于正规溶体的高温极限场合:

$$\overline{N_{AB}}\phi \ll kT$$

当然,对一般溶体来说,这样的高温极限场合也只能是一个不能实现的假想场合.

因此,上面完全溶体给出的$\overline{N_{AB}}$实际上就是正规溶体的$\overline{N_{AB}}$的高温极限值,并用符号$(\overline{N_{AB}})_0$来代表.现在要把正规溶体的$\overline{N_{AB}}$的高温极限值$(\overline{N_{AB}})_0$当作它的近似的 $N_{AB}$和$\overline{N_{AB}}$来利用,并进一步把正规溶体的混合构型配分函数写成下列近似形式:

$$\varphi_M(T,\phi,N_A,N_B) = \sum_{N_{AB}}\mathcal{K}(N_{AB})e^{-N_{AB}\phi/kT}$$

$$\doteq \left[\sum_{N_{AB}}\mathcal{K}(N_{AB})\right]e^{-(\overline{N_{AB}})_0\phi/kT}$$

$$= \frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}e^{-\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)c\phi/kT}$$

这样，我们就可以给出，正规溶体的混合自由能、混合能和混合熵各为

$$\begin{aligned}\Delta F &= -kT\ln\varphi_{M} \\ &= (\overline{N_{AB}})_0\phi - kT\ln\sum_{N_{AB}}\mathcal{K}(N_{AB}) \\ &= \left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)c\phi - kT\ln\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E &= kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi_{M}}{\partial T}\right) = (\overline{N_{AB}})_0\phi \\ &= c\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)\phi\end{aligned}$$

$$\Delta S = k\left[\frac{\partial(T\ln\varphi_{M})}{\partial T}\right] = k\ln\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$$

这样的近似是高尔斯基和布喇格在处理固溶体的超结构问题时首先采用的，从而称为高尔斯基-布喇格近似. 在本章的 § 38 中，我们将看到，在高尔斯基-布喇格近似中，正规溶体仍然给出了溶体所具有的典型的表现和效应.

## § 38　正规溶体的若干重要效应

在这里，我们将依靠高尔斯基-布喇格近似来处理正规溶体，并着重阐明正规溶体对喇乌耳定律的偏离、临界混合现象和固溶体的超结构等三个问题[1].

### 38-1　正规溶体和喇乌耳定律

喇乌耳定律涉及溶体与其蒸汽之间的相平衡. 因此，我们需要首先引出晶体 A 和 B，固溶体(A,B)以及它们蒸汽中分子 A 和 B 的化学势公式.

在晶体 A 和 B 中，分子 A 和 B 的化学势设各为$[\mu_A]_A$ 和$[\mu_B]_B$，则可得出

$$[\mu_A]_A = \left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A}\right)_{T,\phi_{AA}}$$

$$[\mu_B]_B = \left(\frac{\partial F_B}{\partial N_B}\right)_{T,\phi_{BB}}$$

而固溶体(A,B)中分子 A 和 B 的化学势设各为$[\mu_A]_{(A,B)}$和$[\mu_B]_{(A,B)}$，则可根据正规溶体的近似公式得出

$$\begin{aligned}[\mu_A]_{(A,B)} &= \left[\frac{\partial F_{(A,B)}}{\partial N_A}\right]_{T,\phi_{AA},\phi_{BB},\phi_{AB},N_B} \\ &= \left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A}\right)_{T,\phi_{AA}} + \left(\frac{\partial\Delta F}{\partial N_A}\right)_{T,\phi,N_B} \\ &= [\mu_A]_A + kT\ln\left(\frac{N_A}{N_A+N_B}\right) + \frac{N_B^2 c\phi}{(N_A+N_B)^2}\end{aligned}$$

$$[\mu_B]_{(A,B)} = \left[\frac{\partial F_{(A,B)}}{\partial N_B}\right]_{T,\phi_{AA},\phi_{BB},\phi_{AB},N_A}$$

$$= \left(\frac{\partial F_B}{\partial N_B}\right)_{T,\phi_{BB}} + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_B}\right)_{T,\phi,N_A}$$

$$= [\mu_B]_B + kT\ln\left(\frac{N_B}{N_A + N_B}\right) + \frac{N_A^2 c\phi}{(N_A + N_B)^2}$$

现设固溶体中 A 分子的克分子分数为

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

则固溶体的化学势公式可以写成

$$[\mu_A]_{(A,B)} = [\mu_A]_A + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_A}\right)_{T,\phi,N_B}$$

$$= [\mu_A]_A + kT\ln x_A + (1 - x_A)^2 c\phi$$

$$[\mu_B]_{(A,B)} = [\mu_B]_B + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_B}\right)_{T,\phi,N_A}$$

$$= [\mu_B]_B + kT\ln(1 - x_A) + x_A^2 c\phi$$

现在再考虑固溶体(A,B)的饱和蒸汽. 现设蒸汽的体积为 $V$,其中分子 A 和 B 以它们的基态为能量标度零点给出的配分函数各为$(Q_0)_A$ 和$(Q_0)_B$,而它们的化学势设各为 $\mu_A$ 和 $\mu_B$. 根据第五章的 § 15 中的公式,我们可以给出

$$\mu_A = -kT\ln\frac{(Q_0)_A}{M_A}$$

$$\mu_B = -kT\ln\frac{(Q_0)_B}{M_B}$$

从而可以进一步得出

$$M_A = (Q_0)_A e^{\frac{\mu_A}{kT}}$$

$$M_B = (Q_0)_B e^{\frac{\mu_B}{kT}}$$

式中 $M_A$ 和 $M_B$ 各为蒸汽中 A 和 B 分子的数目. 这样,我们最后可以给出,蒸汽中分子 A 和 B 的分压力各为

$$P_A = \frac{M_A kT}{V} = \frac{(Q_0^\circ)_A}{N_\circ} e^{\frac{\mu_A}{kT}}$$

$$P_B = \frac{M_B kT}{V} = \frac{(Q_0^\circ)_B}{N_\circ} e^{\frac{\mu_B}{kT}}$$

式中 $Q_0^\circ$代表气体分子的标准配分函数,在给出这个标准配分函数时能量标度零点取在气体分子的基态上. 而分子能量标度零点的这种取法. 是与前面 § 37 中晶体 A 和 B 以及固溶体(A,B)的能量标度零点的取法到互衔接的. 这样,当固溶体(A,B)与它的蒸汽达成相平衡时,我们可以得出

$$[\mu_A]_{(A,B)}=\mu_A$$
$$[\mu_B]_{(A,B)}=\mu_B$$

而当晶体 A 和 B 分别与它们的蒸汽达成相平衡时，我们可以得出

$$[\mu_A]_A=\mu_A$$
$$[\mu_B]_B=\mu_B$$

根据上面的结果，我们可以给出，晶体 A 和 B 的饱和蒸汽压当各为

$$[P_A]_A=\frac{(Q_0^\circ)_A}{N_\circ}e^{[\mu_A]_A/kT}$$

$$[P_B]_B=\frac{(Q_0^\circ)_B}{N_\circ}e^{[\mu_B]_B/kT}$$

而固溶体(A,B)的饱和蒸汽中分子 A 和 B 的分压各为

$$[P_A]_{(A,B)}=\frac{(Q^\circ_0)_A}{N_\circ}e^{[\mu_A]_{(A,B)}/kT}$$
$$=[P_A]_A[x_A e^{(1-x_A)^2 c\phi/kT}]$$
$$[P_B]_{(A,B)}=\frac{(Q^\circ_0)_B}{N_\circ}e^{[\mu_B]_{(A,B)}/kT}$$
$$=[P_B]_B[(1-x_A)e^{x_A^2 c\phi/kT}]$$

从这个结果可见，当分子 A 和 B 的互换能

$$\phi=\frac{1}{2}\phi_{AA}+\frac{1}{2}\phi_{BB}-\phi_{AB}=0$$

时，正规溶体就还原为能满足喇乌耳定律公式

$$[P_A]_{(A,B)}=x_A[P_A]_A$$
$$[P_B]_{(A,B)}=(1-x_A)[P_B]_B$$

的完全溶体. 图 38-1(甲)中示出这个特殊场合. 而当分子 A 和 B 的互换能 $\phi\neq 0$ 时，即在一般场合下，正规溶体在饱和蒸汽中给出的分子 A 和 B 的分压将偏离喇乌耳定律. 上面的分压公式指出，当互换能 $\phi>0$ 时，溶体给出正的偏差，而若互换能 $\phi<0$ 时，则给出负的偏差. 图 38-1(乙)和(丙)示意这两个场合中的情况. 最后，我们不难验证，饱和蒸汽中分子 A 和 B 的分压公式也能适应热力学给出的杜埃姆-马古斯(Duhem-Margules)方程：

$$\frac{x_A}{[P_A]_{(A,B)}}\left[\frac{\partial[P_A]_{(A,B)}}{\partial x_A}\right]_T+\frac{(1-x_A)}{[P_B]_{(A,B)}}\left[\frac{\partial[P_B]_{(A,B)}}{\partial x_A}\right]_T=0$$

这样，我们也从热力学检验了上述从统计力学引出的分压公式.

## 38-2 临界混合现象

现在我们先要交待一下，什么是临界混合现象.

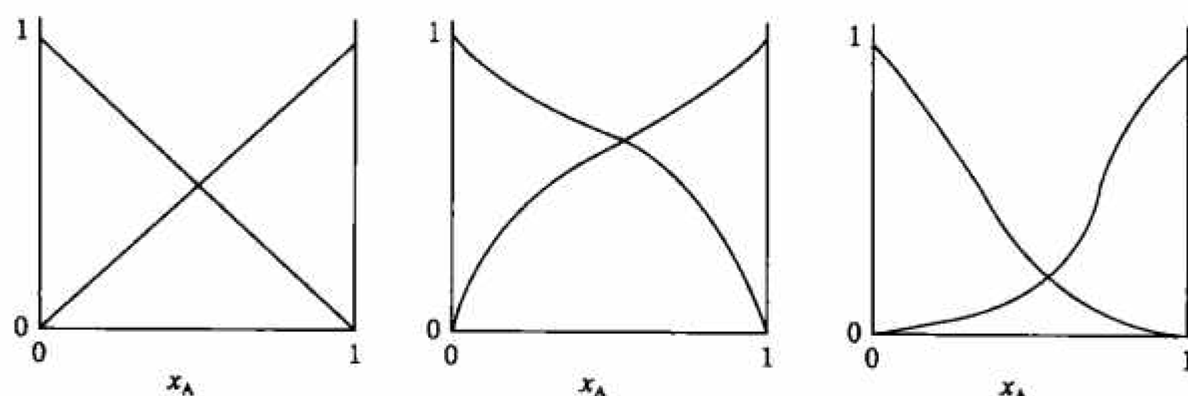



图 38-1　正规溶体与喇乌耳定律：(甲)$\phi=0$；(乙)$\phi>0$；(丙)$\phi<0$.
每个图中的两个图线各代表$[P_A]_{(A,B)}/[P_A]_A$ 和$[P_B]_{(A,B)}/[P_B]_B$

图 38-2 示出苯胺( $C_6H_5NH_2$ )和正己烷($n$-$C_6H_{14}$)组成的二元体系的相图. 从图中可见，在临界温度 $T_c$ 以下，这两个组分的混合是有限度的，从而出现一个二相区. 而在临界温度 $T_c$ 以上，混合并无限制，从而在整个组成区间内是一个均匀的单相区. 这样的临界温度 $T_c$ 称为临界混合温度，而有关的临界现象称为临界混合现象.

图 38-3 是一个二元合金体系 B 的相图. 这个二元合金体系 A-B 在低温区间也有一个二相区. 在这个区域中两个固溶体相可以并存. 而从图中可见，这个二相区的组成区间也有随着温度的上升而逐渐缩小的趋势，但这个二元合金体系在达到临界混合温度之前就已开始熔化了.

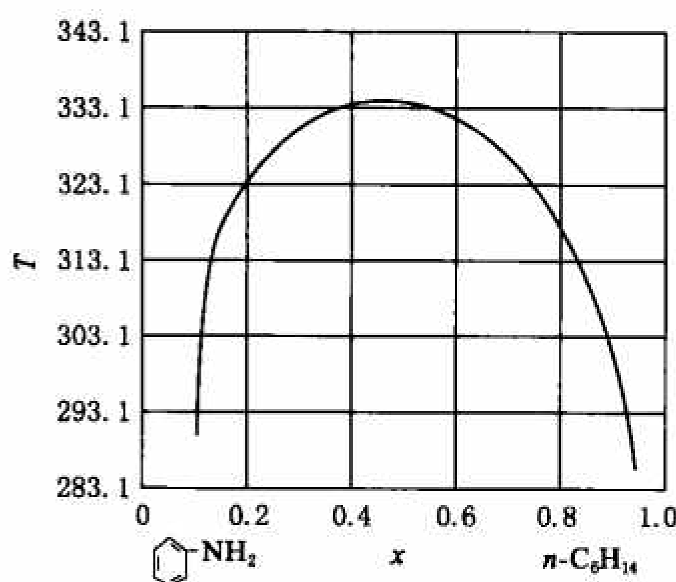



图 38-2　苯胺和正己烷组成的二元体系的相图与临界混合现象

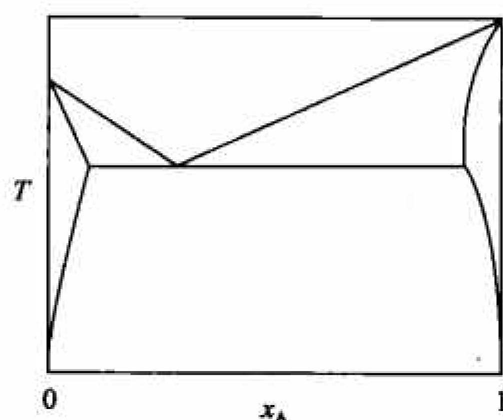



图 38-3　拥有二固溶体相的合金体系 A-B 的相图例示

现在我们要在正规溶体模型和高尔斯基-布喇格近似的基础上，对溶体的临界混合现象有所阐明.

根据本章的 § 37 中的公式，我们可以给出正规溶体的自由能函数如下：

$$F_{(A,B)}=F_A+F_B+\Delta F$$
$$=F_A+F_B+\left[\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)c\phi-kT\ln\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!\ N_B!}\right]$$

溶体既在凝聚态中，它的自由焓和自由能之间的差别可以不计，并考虑溶体中分子A和B的总数 $N_A+N_B=N_\circ$，再设溶体中A分子的克分子分数为 $x_A$，则上式可以写成

$$\widetilde{G}(x_A)\doteq F_{(A,B)}=x_A\widetilde{F}_A+(1-x_A)\widetilde{F}_B$$
$$+RT\left[x_A(1-x_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+x_A\ln x_A+(1-x_A)\ln(1-x_A)\right]$$

式中 $\widetilde{F}_A$ 和 $\widetilde{F}_B$ 各为晶体A和B的克分子自由能. 下面我们将分析溶体(A,B)的克分子自由焓函数 $\widetilde{G}$ 随代表溶体组成的克分子数 $x_A$ 递变的情况，并从这样的情况中揭示临界混合现象的起源.

为了分析自由焓函数 $\widetilde{G}$ 随克分子分数 $x_A$ 递变的情况，我们可以先引出函数的各级导数如下：

$$\frac{\mathrm{d}\widetilde{G}}{\mathrm{d}x_A}=(\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B)+RT\left[(1-2x_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{x_A}{1-x_A}\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\widetilde{G}}{\mathrm{d}x_A^2}=RT\left[\frac{1}{x_A}+\frac{1}{1-x_A}-2\left(\frac{c\phi}{kT}\right)\right]$$

图 38-4 中示出若干有代表性的 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线. 从图中可见，有些曲线在整个组成区间内都是向下凹的，从而没有拐点. 有的曲线却在左右两边各有一个下凹的部分，而在这两个下凹部分之间又有一个向上凸的部分，把两个下凹部分与中间的上凸部分连接起来的是两个拐点. 那么，$\widetilde{G}(x_A)$ 曲线上出现两个向下凹的部分和两个拐点究竟意味着什么呢？在回答这个问题之前，我们要先来分析，究竟在什么条件下 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线会给出两个下凹部分和两个拐点？而又在什么条件下，曲线没有拐点？根据导数的几何意义，一个代表解析函数 $f(x)$ 的曲线将在满足方程 $f''(x)=0$ 的

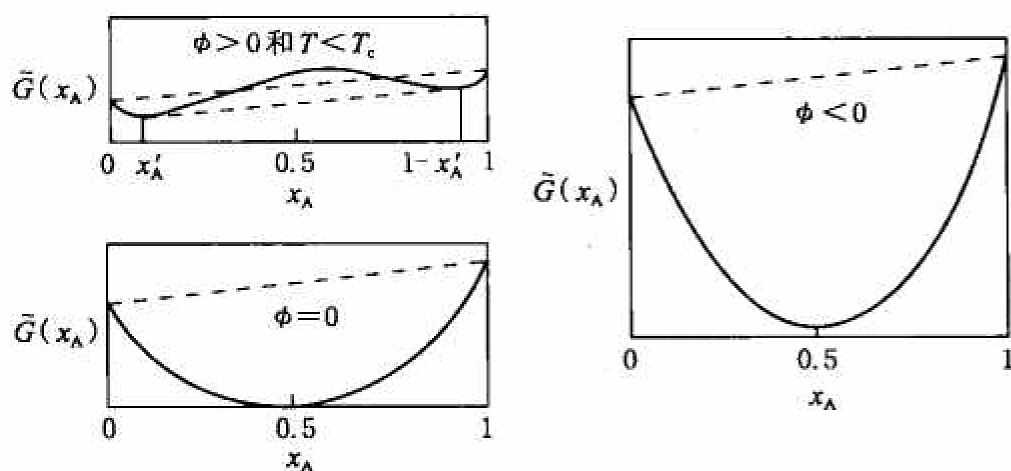



图 38-4　若干具有代表性的 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线

坐标值上给出一个拐点. 因此,我们可以从函数$\widetilde{G}(x_A)$的二级导数中探索$\widetilde{G}(x_A)$曲线出现拐点的条件. $\widetilde{G}(x_A)$曲线上的拐点即应满足方程

$$\frac{d^2\widetilde{G}}{dx_A^2}=RT\left[\frac{1}{x_A}+\frac{1}{1-x_A}-2\left(\frac{c\phi}{kT}\right)\right]=0,$$

我们就可以得出,拐点的坐标值当为

$$x_A=\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{1}{\left(\frac{c\phi}{kT}\right)}}$$

而真能代表有意义的拐点的解显然应该分布在合理的实数区间 $0\leqslant x_A\leqslant 1$ 中. 这样,$\widetilde{G}(x_A)$曲线不能给出拐点的条件当为

$$1-\frac{2}{\left(\frac{c\phi}{kT}\right)}<0$$

$$\frac{c\phi}{kT}<2$$

而这个条件可以在这样三个不同的场合中实现:(1)互换能 $\phi<0$ 的正规溶体;(2)互换能 $\phi=0$ 的完全溶体;(3)互换能 $\phi>0$ 和温度在区间 $T>\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$内的正规溶体. 我们不难验证,在这样的条件下,$\widetilde{G}(x_A)$曲线将在整个组成区间内给出

$$\frac{d^2\widetilde{G}}{dx_A^2}>0$$

而曲线也确实在整个组成区间内是向下凹的. 根据上面的结果,在互换能 $\phi>0$ 的溶体场合中,当温度 $T<\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$时,$\widetilde{G}(x_A)$曲线将给出两个分开的拐点,而当 $T=\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$时,曲线将给出两个互相重合的拐点. 这样的温度实际上就是临界混合温度 $T_c$. 下面我们集中分析$\widetilde{G}(x_A)$曲线给出拐点的场合.

图 38-5 中示出一个拥有两个下凹部分的$\widetilde{G}(x_A)$曲线和一个能同时与这两个下凹部分相切的直线. 从图中可见,曲线在切点 $L$ 和 $M$ 之间的部分都凸出在切线之上. 下面的分析将证明,这样的切线一定会存在,它的斜度必为$(\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B)$,而切点 $L$ 和 $M$ 所代表的组成是左右对称的. 现设$\widetilde{G}(x_A)$曲线在组成 $x'_A$处给出斜度 $\frac{d\widetilde{G}}{dx_A}=(\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B)$,则可从公式

$$\frac{d\widetilde{G}}{dx_A}=(\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B)+RT\left[(1-2x_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{x_A}{1-x_A}\right]$$

中得出

$$(1-2x'_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{x'_A}{1-x'_A}=0$$

那么，与 $x'_A$ 左右对称的组成 $x''_A=1-x'_A$ 也将给出

$$(1-2x''_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{x''_A}{1-x''_A}=(2x'_A-1)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{1-x'_A}{x'_A}$$

$$=-\left[(1-2x'_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{x'_A}{1-x'_A}\right]=0$$

从而也将使 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线给出斜率 $(\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B)$. 我们也不难看到，函数 $\widetilde{G}(x_A)$ 中的第二个部分

$$RT\left[x_A(1-x_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+x_A\ln x_A+(1-x_A)\ln(1-x_A)\right]$$

是左右对称的. 这样，就不难进一步指出，函数 $\widetilde{G}(x_A)$ 在组成 $x''_A$ 和 $x'_A$ 处给出的值的差额当为

$$\widetilde{G}(x''_A)-\widetilde{G}(x'_A)=(x''_A-x'_A)(\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B)$$

因此，在曲线 $\widetilde{G}(x_A)$ 上联结组成各为 $x'_A$ 和 $x''_A$ 的点的直线当给出斜度

$$\frac{\widetilde{G}(x''_A)-\widetilde{G}(x'_A)}{x''_A-x'_A}=\widetilde{F}_A-\widetilde{F}_B$$

从而这个直线正是上面论及的切线，而组成 $x'_A$ 和 $x''_A$ 正是切点 $L$ 和 $M$ 的组成. 下面我们将进一步交待，这样的切线以及它两端的两个切点代表二元体系二相区的组成区间.

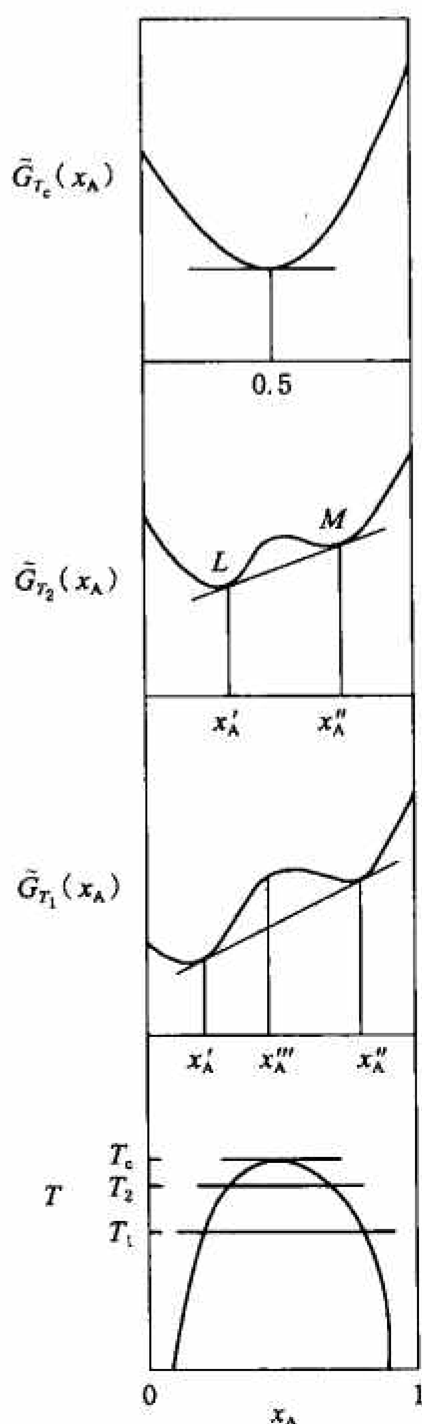



图 38-5　给出二相区的 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线

图 38-5 中的 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线代表一个互换能 $\phi>0$ 和给出二相区的二元体系，而要给出这样的曲线，体系的温度 $T$ 还须满足不等式：$T<\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$. 现在结合图中的曲线考虑一个组成介于切点 $L$ 和 $M$ 的组成 $x'_A$ 和 $x''_A$ 之间的体系，现设它的组成为 $x'''_A$，则这个体系若作为一个单相的溶体存在时当给出自由焓值 $\widetilde{G}(x'''_A)$，而它若作为一个组成各为 $x'_A$ 和 $x''_A$ 的溶体形成的二相体系存在时，我们不难论证，它给出的自由焓值当等于切线在组成 $x'''_A$ 处给出的纵坐标值，而这个值显然要比 $\widetilde{G}(x'''_A)$ 小，即

$$\frac{x''_A-x'''_A}{x''_A-x'_A}\widetilde{G}(x'_A)+\frac{x'''_A-x'_A}{x''_A-x'_A}\widetilde{G}(x''_A)$$

$$=\widetilde{G}(x'_A)+\frac{x'''_A-x'_A}{x''_A-x'_A}[\widetilde{G}(x''_A)-\widetilde{G}(x'_A)]<\widetilde{G}(x'''_A)$$

根据热力学中的自由焓减少原理，这个结果指出，在组成区间 $x'_A \to x''_A$ 中，图中的 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线代表的二元体系将作为一个二相体系存在，而这两个物相是两个组成各为 $x'_A$ 和 $x''_A$ 的溶体. 我们可以不难根据上面的公式验证，随着温度的上升，二元体系的二相区以及它在 $\widetilde{G}(x_A)$ 曲线上两个切点之间的组成区间都将逐渐缩小，而至温度升高至 $T=\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$ 时，两个切点的组成 $x'_A=x''_A=\frac{1}{2}$，从而二相区开始在相图上消失了. 因此，在高尔斯基-布喇格近似中，正规溶体的临界混合温度当为

$$T_c=\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$$

以上的分析已对二元体系中的临界混合现象有所阐明. 从这个分析可见，临界混合现象只能发生在互换能

$$\phi=\frac{1}{2}\phi_{AA}+\frac{1}{2}\phi_{BB}-\phi_{AB}>0$$

的二元体系中. 在这样的二元体系中，分子 A 和 B 之间显得具有互相规避的趋势. 在温度 $T<T_c$ 时，这样的体系将给出一个组成区间为 $x'_A \to x''_A$ 的二相区，而在温度 $T$°K，二相区两端的组成 $x'_A$ 和 $x''_A[=1-x'_A]$ 则可从下列方程中求解：

$$(1-2x_A)\left(\frac{c\phi}{kT}\right)+\ln\frac{x_A}{1-x_A}=0$$

$$\frac{x_A}{1-x_A}=e^{-(1-2x_A)c\phi/kT}$$

最后，我们要反复明确一下，这个结果是在正规溶体模型和高尔斯基-布喇格近似的基础上得出的.

### 38-3　固溶体及其超结构

前面谈到，在互换能 $\phi>0$ 的二元体系中可以发生临界混合现象，而这里行将交待的超结构却只能在互换能 $\phi<0$ 的二元固溶体中形成. 在阐明固溶体中形成超结构的现象之前，我们首先要通过一个简单而有代表性的实例交待一下，什么是固溶体的超结构？

一个单相的合金是一个固溶体，而一般固溶体具有无序结构. 图 38-6 的（甲）中示出组成相当于化学式 CnZn 的 $\beta$-黄铜的无序结构. 从图中可见，在无序结构中，占据立方体心点阵中每个点阵位置的可以认为是一个统计原子（$Cu_{\frac{1}{2}}Zn_{\frac{1}{2}}$），即在每个点阵位置上出现一个 Cu 原子的可几率为$\frac{1}{2}$，出现一个 Zn 原子的可几率也是$\frac{1}{2}$. 大家都知道，一个立方体心点阵的素单位是一个体积只有立方体心单位一半的三方单位，约如图 38-6（乙）中所示. 若把这样的 $\beta$-黄铜从 800°K以下徐徐冷却至

室温时，合金的无序结构会进行有序化，最后成为图 38-6 的(丙)中示出的超结构. 这个事实已在一系列实验中肯定. 在 $\beta$ 黄铜的超结构中，Cu 原子都占据立方晶胞的(0,0,0)位置，而 Zn 原子则占据 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 位置. 这样，每个 Cu 原子的周围总是八个 Zn 原子，而每个 Zn 原子的周围总是八个 Cu 原子. 而且，超结构的点阵已经不是立方体心点阵，而是简单立方点阵，从而不可能取出一个体积只有立方单位的一半的三方单位了. 图 38-6 的(丁)中示出这个情况. 对这样的 $\beta$ 黄铜来说，如果图(乙)中的三方素单位相当于这个合金的基本结构的话，那么图(丙)中体积已增为三方单位一倍的立方素单位相当于它的超结构. 超结构的含义已不难从这个对比中自明. 下面我们要对这个合金的有序化问题进行统计处理.

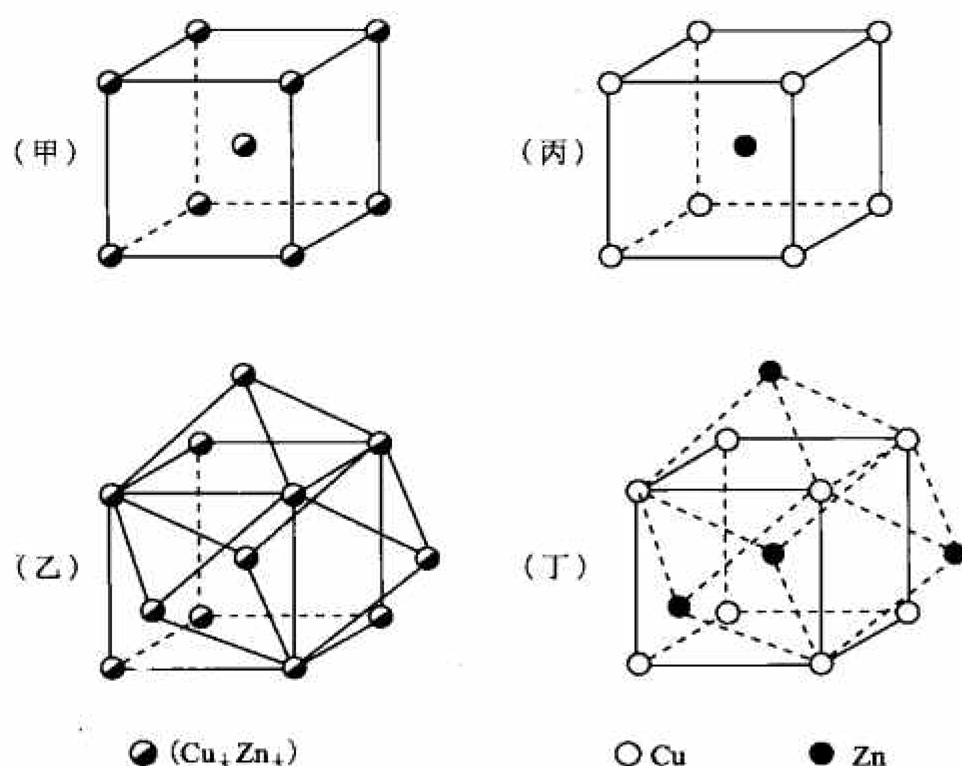



图 38-6 组成为 CuZn 的 $\beta$ 黄铜：(甲)无序结构的立方体心单位；(乙)无序结构的三方素单位；(丙)超结构的立方素单位；(丁)超结构没有三方素单位

我们在这里仍将利用正规溶体的高尔斯基-布喇格近似公式. 实际上，这个近似最先是在固溶体的有序化问题中提出的. 我们仍将以组成为 CuZn 的 $\beta$ 黄铜作为统计处理的对象. 但在这里，我们首先要定义一下固溶体的有序度.

现在考虑组成为 CuZn 的 $\beta$ 黄铜中有 $\frac{1}{2}N_\circ$ 个 Cu 原子和 $\frac{1}{2}N_\circ$ 个 Zn 原子，而为 Cu 原子和 Zn 原子所设的位置，即 Cu 原子位置和 Zn 原子位置，也各为 $\frac{1}{2}N_\circ$ 个. 在这个秩序不完全的 $\beta$ 黄铜中，分布在 Cu 原子位置上的 Cu 原子和 Zn 原子位置上的 Zn 原子都称为位置正确的原子，它们的数目设各为 $\frac{1}{2}n$，总数则为 $n$，而其

余的 Cu 原子和 Zn 原子都是位置错误的原子，它们的数目设各为$\frac{1}{2}w$，则总数为 $w$. 最后，我们还可以得出

$$n+w=N_{\circ}$$

现在我们可以定义这个 $\beta$ 黄铜的有序度如下：

$$\mathscr{S}=\frac{n-w}{n+w}$$

当 $\beta$ 黄铜有序化为秩序完全的超结构时，我们可以给出 $n=N_{\circ}$ 和 $w=0$，从而有序度为

$$\mathscr{S}(n,w)=\frac{n-w}{n+w}=\frac{N_{\circ}}{N_{\circ}}=1$$

而当它具有无序结构时，位置正确和位置错误的原子数各为$\frac{1}{2}N_{\circ}$，从而有序度为

$$\mathscr{S}(n,w)=\frac{n-w}{n+w}=\frac{\frac{1}{2}N_{\circ}-\frac{1}{2}N_{\circ}}{\frac{1}{2}N_{\circ}+\frac{1}{2}N_{\circ}}=0$$

这个定义式给出的结果是颇为合理的. 而这样定义的有序度一般称为远程有序度. 下面我们要利用正规溶体模型的近似公式得出 $\beta$ 晶体的有序度随温度递变的情况. 为此，我们却首先要从 $\beta$ 晶体中位置正确和位置错误的原子数 $n$ 和 $w$ 来联系溶体公式中的$\overline{N_{AB}}$.

在高尔斯基-布喇格近似中，我们可以不必考虑不同组合和排列所给出的构型能的差异，并在这个基础上求算$(\overline{N_{AB}})_0$，不妨简写为$\overline{N_{AB}}$，然后把它当作$\overline{N_{AB}}$来使用. 在上述 $\beta$ 黄铜中，$n$ 个位置正确的原子当有 $cn$ 个近邻原子，其中位置正确的原子当有 $cn\cdot\frac{n}{(n+w)}$个，而一对位置正确的近邻必为一个 AB 型的 CuZn 近邻对. 同理，$w$ 个位置错误的原子当有 $cw\cdot\frac{w}{(n+w)}$个位置错误的近邻原子，而一对位置错误的近邻必为一个 AB 型的 CuZn 近邻对. 这样，在上述 $\beta$ 黄铜中，AB 型的 CuZn 近邻对的总数为

$$\overline{N_{AB}}(n,w)=\frac{1}{2}\cdot\frac{c(n^2+w^2)}{n+w}$$

式中的因子$\frac{1}{2}$说明每一个近邻对系由两个原子所参予和形成的.

现在我们要为一个有序度为 $\mathscr{S}(n,w)$的 $\beta$ 黄铜给出它的正则配分函数. 在确定的温度 $T$°K，$\beta$ 黄铜的有序度 $\mathscr{S}(n,w)$以及 $n$ 和 $w$ 的平衡值如果也随着确定的话，根据高尔斯基-布喇格近似，$\beta$ 黄铜的混合配分函数当可纳入下列形式：

$$\varphi_{M}(T,\phi,n,w)=\mathscr{K}(n,w)\mathrm{e}^{-[\overline{N_{AB}}(n,w)]\phi/kT}$$

式中 $\mathscr{K}(n,w)$ 是 $\beta$-黄铜在位置正确和位置错误的原子数各为 $n$ 和 $w$ 时给出的原子排列总数，而这个总数可以给出如下：

$$\mathscr{K}(n,w)=\left[\frac{\left(\frac{1}{2}N_{\circ}\right)!}{\left(\frac{1}{2}n\right)!\ \left(\frac{1}{2}w\right)!}\right]\times\left[\frac{\left(\frac{1}{2}N_{\circ}\right)!}{\left(\frac{1}{2}n\right)!\ \left(\frac{1}{2}w\right)!}\right]$$

$$\ln\mathscr{K}(n,w)=\ln\frac{N_{\circ}!}{n!\ w!}$$

得出这个公式的原理是这样：放在 $\frac{1}{2}N_{\circ}$ 个 Cu 原子位置上的 $\frac{1}{2}N_{\circ}$ 个原子中有 $\frac{1}{2}n$ 个 Cu 原子和 $\frac{1}{2}w$ 个 Zn 原子，而放在 $\frac{1}{2}N_{\circ}$ 个 Zn 原子位置上的 $\frac{1}{2}N_{\circ}$ 个原子中有 $\frac{1}{2}n$ 个 Zn 原子和 $\frac{1}{2}w$ 个 Cu 原子. 这样，我们就可以得出这个 $\beta$-黄铜的混合配分函数为

$$\varphi_{\mathrm{M}}(T,\phi,n,w)=\frac{N_{\circ}!}{n!\ w!}\mathrm{e}^{-(n^2+w^2)c\phi/2(n+w)kT}$$

它的混合自由能函数为

$$\begin{aligned}\Delta F&=\overline{\overline{N_{\mathrm{AB}}}}\phi-kT\ln\mathscr{K}(n,w)\\&=\frac{1}{2}\cdot\frac{(n^2+w^2)c\phi}{n+w}-kT\ln\frac{N_{\circ}!}{n!\ w!}\\&=\frac{1}{2}\cdot\frac{[n^2+(1-n)^2]c\phi}{N_{\circ}}-kT\ln\frac{N_{\circ}!}{n!\ w!}\end{aligned}$$

它的混合能和混合熵各为

$$\Delta E=\frac{1}{2}\cdot\frac{(n^2+w^2)c\phi}{n+w}=\frac{1}{2}\cdot\frac{(n^2+w^2)c\phi}{N_{\circ}}$$

$$\Delta S=k\ln\frac{N_{\circ}!}{n!\ w!}$$

当这个 $\beta$-黄铜在温度 $T$°K 达成平衡时，它的有序度 $\mathscr{S}(n,w)$ 以及 $n$ 和 $w$ 也将达到它们的平衡值，而在这样的平衡中，我们可以给出方程

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial n}\right)_{T,\phi}=\left(\frac{n-w}{n+w}\right)c\phi-kT\ln\frac{w}{n}=0$$

并从这个方程中得出

$$\frac{w}{n}=\mathrm{e}^{\left(\frac{n-w}{n+w}\right)c\phi/kT}$$

根据有序度的定义式，我们可以进一步得出

$$\frac{1-\mathscr{S}}{1+\mathscr{S}}=\mathrm{e}^{\left(\frac{c\phi}{kT}\right)\mathscr{S}}$$

有序度的合理区间既为 $\mathscr{S}=0\to1$，式中的互换能当为 $\phi<0$. 这个结果指出，能进行有序化的 β-黄铜应该是一个互换能

$$\phi=\frac{1}{2}\phi_{AA}+\frac{1}{2}\phi_{BB}-\phi_{AB}$$
$$=\frac{1}{2}\phi_{CuCu}+\frac{1}{2}\phi_{ZnZn}-\phi_{CuCu}<0$$

的二元体系. 在这个体系中，相同的原子之间显得具有互相规避的趋势. 从超结构中原子的配位情况来看，这个结果是合拍的. 为了便于从上式中求解有序度 $\mathscr{S}$ 随温度 $T$ 递变的关系，我们可以把上式演化如下：

$$\mathscr{S}=\frac{1-e^{\left(\frac{c\phi}{kT}\right)\mathscr{S}}}{1+e^{\left(\frac{c\phi}{kT}\right)\mathscr{S}}}=\frac{e^{\frac{1}{2}\left(\frac{c|\phi|}{kT}\right)\mathscr{S}}-e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{c|\phi|}{kT}\right)\mathscr{S}}}{e^{\frac{1}{2}\left(\frac{c|\phi|}{kT}\right)\mathscr{S}}+e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{c|\phi|}{kT}\right)\mathscr{S}}}$$

$$\mathscr{S}=\tanh\left[\frac{1}{2}\left(\frac{c|\phi|}{kT}\right)\mathscr{S}\right]$$

现令 $T_c=\frac{1}{2}\left(\frac{c|\phi|}{k}\right)$，则上式可以写成

$$\mathscr{S}=\tanh\left(\frac{T_c}{T}\mathscr{S}\right)$$

当温度 $T=T_c$ 时，这个方程当给出 $\mathscr{S}=0$. 鉴于函数 $\tanh x\leqslant x$，我们可以指出，当温度 $T>T_c$ 时，上述方程也将给出 $\mathscr{S}=0$. 换言之，在温度 $T\geqslant T_c$ 时，β-黄铜并不进行有序化. 这样，温度 $T_c$ 可以称为有序化的临界温度. 下面我们将设法图解上述方程，并进一步掌握有序度随温度递变的关系.

在上面的有序度方程中，我们可令 $x=\left(\frac{T_c}{T}\right)\mathscr{S}$，则这个方程可演化为

$$\left(\frac{T}{T_c}\right)x=\tanh x$$

这样，我们就可以设法图解这个方程. 在图 36-7 中，横坐标为 $x$，直线

$$y(T_1,x)=\left(\frac{T_1}{T_c}\right)x>x$$

与曲线

$$z(x)=\tanh x$$

的交点当给出温度 $T_1$°K的有序度值 $\mathscr{S}(T_1)$. 在图 36-7 中，我们也不难指出，当 $x\to0$ 时，曲线 $z(x)=\tanh x$ 的斜度当趋于 1，从而在温度 $T\geqslant T_c$ 的场合下，直线 $y(x)=\left(\frac{T}{T_c}\right)x$ 只能与曲线 $z(x)=\tanh x$ 相交于 $x=0$，并只能给出 $\mathscr{S}=0$. 通过这样的图解法，我们可以得出 β-黄铜的有序度在各个温度下的平衡值，并将所得结果示

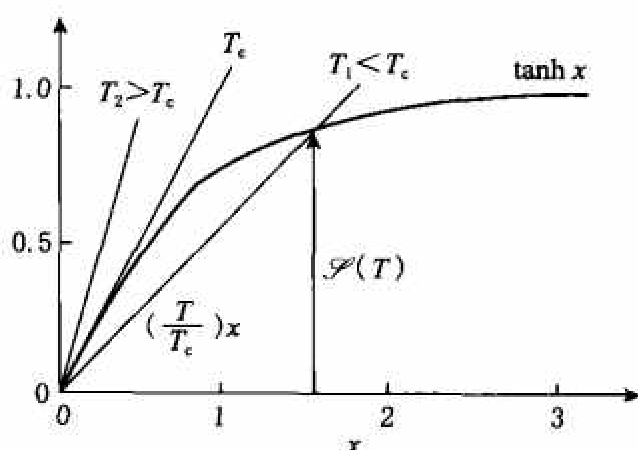



图 38-7 有序度方程$\left(\frac{T}{T_c}\right)x=\tanh x$ 的图解

出于图 36-8 中. 从图中可见，在临界温度 $T_c$ 以下，β-黄铜可以进行有序化，并形成超结构，而当温度升到接近于临界温度时，有序度就迅速下降. 这种情况当与下列原因有关：在升温过程中，β-黄铜已经达到的无序程度，对它的进一步无序化来说，是一个推波助澜和因果相成的因素. 因此，像 β-黄铜的有序-无序转化这样的临界现象，一般称为合作现象.

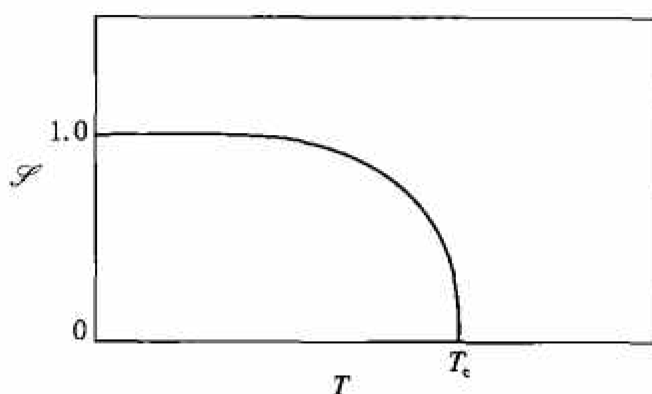



图 38-8 β-黄铜的有序度随温度递变的情况

以上交待的主要是布喇格-威廉(Williams)近似理论. 这个处理阐明了超结构的成因，并给出了有序度随温度递变的情况. 图 38-9 中示出 β-黄铜的比热曲线[①]. 从图 38-8 中可见，β-黄铜的临界温度约为 740°K. 这样，我们可以得出

$$c|\phi|=2kT_c=(2\times740)k\doteq0.13\quad \text{电子伏特}$$

这个结果也还合理. 图 38-9 给出的是比热的实验曲线. 而布喇格-威廉处理也可以给出理论曲线. 前面曾给出，β-黄铜的混合能公式为

$$\Delta E=\frac{1}{2}\cdot\frac{(n^2+w^2)c\phi}{N}。$$

这样，当位置正确的原子数 $n$ 有一个增量 $\delta n$ 时，混合能 $\Delta E$ 的相应增量为

① Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, **A148**, 422(1935).

$$\delta(\Delta E)=\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{c\phi}{N_{\circ}}\right)\left[2n\delta n+2w\left(\frac{dw}{dn}\right)\delta n\right]$$
$$=\left(\frac{c\phi}{N_{\circ}}\right)(n-w)\delta n$$
$$=c\phi\left(\frac{n-w}{n+w}\right)\delta n$$
$$=c\phi\mathscr{S}\delta n$$

而根据有序度的定义式

$$\mathscr{S}=\frac{n-w}{n+w}=\frac{2n-1}{N_{\circ}}$$

我们可以得出

$$\delta n=\frac{1}{2}N_{\circ}\ \delta\mathscr{S}$$

这样，上式可以进一步演化为

$$\delta(\Delta E)=\frac{1}{2}(N_{\circ}\ c\phi)\mathscr{S}\delta\mathscr{S}=-\frac{1}{2}(N_{\circ}\ c|\phi|)\mathscr{S}\delta\mathscr{S}$$

从而 $\beta$-黄铜的无序化对其比热的贡献为

$$\Delta C=\frac{d(\Delta E)}{dT}=\frac{d(\Delta E)}{d\mathscr{S}}\cdot\frac{d\mathscr{S}}{dT}$$
$$=-\frac{1}{2}(N_{\circ}\ c|\phi|)\mathscr{S}\left(\frac{d\mathscr{S}}{dT}\right)$$
$$=-N_{\circ}\ kT_{c}\mathscr{S}\left(\frac{d\mathscr{S}}{dT}\right)$$
$$=\frac{1}{2}R\left[\frac{d(1-\mathscr{S}^{2})}{d\left(\frac{T}{T_{c}}\right)}\right]$$

表 38-1 按一系列 $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ 值列出 $\mathscr{S}$，$(1-\mathscr{S}^2)$ 和 $\left[\frac{d(1-\mathscr{S}^{2})}{d\left(\frac{T}{T_{c}}\right)}\right]$ 的值. 图 38-10 根据上式给出无序化比热 $\Delta C$ 随 $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ 递变的情况. 看来，这个理论曲线在轮廓上也还能与图 38-9 中的实验曲线相仿.

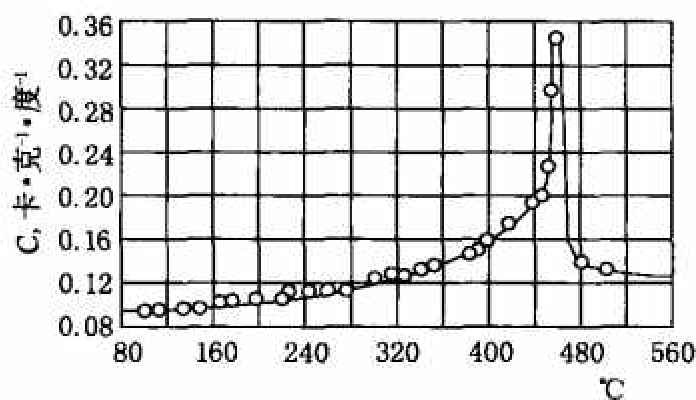



图 38-9　$\beta$-黄铜的实验比热曲线(样品的组成相当于化学式 $Cu_{0.51}Zn_{0.49}$)

**表 38-1　$\mathscr{S}$, $(1-\mathscr{S}^2)$ 和 $\left[d(1-\mathscr{S}^2)/d\left(\frac{T}{T_c}\right)\right]$**

| $\frac{T}{T_c}$ | $\mathscr{S}$ | $1-\mathscr{S}^2$ | $\left[\frac{d(1-\mathscr{S}^2)}{d\left(\frac{T}{T_c}\right)}\right]$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0.2 | 0.9999 | 0.0002 | 0.020 |
| 0.3 | 0.998 | 0.0041 | 0.146 |
| 0.4 | 0.983 | 0.0335 | 0.385 |
| 0.5 | 0.955 | 0.0880 | 0.720 |
| 0.6 | 0.908 | 0.1755 | 1.133 |
| 0.7 | 0.829 | 0.3126 | 1.555 |
| 0.8 | 0.705 | 0.5029 | 2.019 |
| 0.9 | 0.522 | 0.7274 | 2.487 |
| 0.95 | 0.374 | 0.8601 | 2.733 |
| 0.975 | 0.260 | 0.9324 | 2.867 |
| 0.99 | 0.155 | 0.9786 | 2.946 |
| 1 | 0 | 1 | 3.000 |
| >1 | 0 | 1 | 0 |

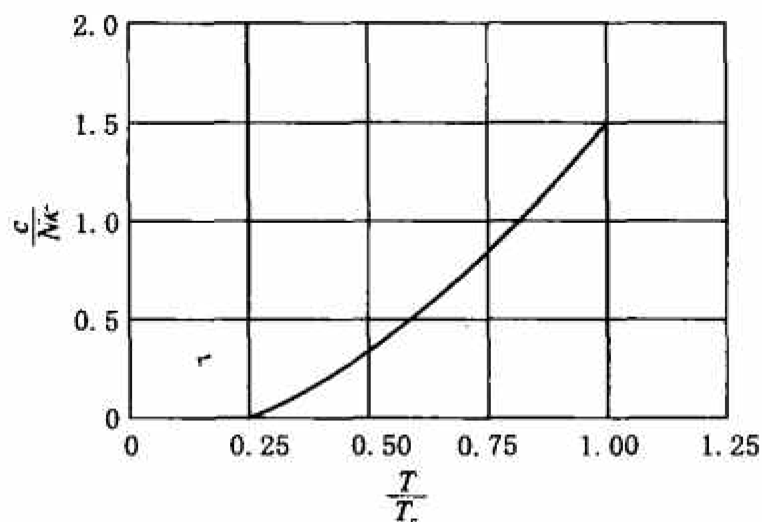



图 38-10　$\beta$-黄铜的理论比热曲线

## §39　正规溶体的似化学平衡处理

前面交待的是处理正规溶体的高尔斯基-布喇格近似. 那么,我们能不能把正规溶体处理得更精确一点呢? 我们可以利用第十三章 §36 中交待的易兴模型来严格处理一个单维溶体,然后把所得的基本公式或似化学平衡方程作为一个较高级的近似,应用于三维溶体. 这样的近似处理称为正规溶体的似化学平衡处理. 下面我们将先交待严格处理单维溶体的结果[1].

假想的单维溶体示意于图 37-2 中. 现令单维溶体的 AB 近邻对数 $N_{AB}$ 为 $2Y$, 则这时单维溶体所拥有的不同排列的数目为

$$\mathscr{K}(N_{AB})=\frac{N_A!}{Y!\ (N_A-Y)!}\cdot\frac{N_B!}{Y!\ (N_B-Y)!}$$

这样,单维溶体的正则配分函数为

$$\begin{aligned}\varphi_{(A,B)}(T,N_A,N_B,a)&=\varphi_A\varphi_B\varphi_M(T,\phi,N_A,N_B)\\&=\varphi_A\varphi_B\sum_{N_{AB}}\mathscr{K}(N_{AB})e^{-N_{AB}\phi/kT}\\&=\rho_A^{N_A}\rho_B^{N_B}\sum_Y\frac{N_A!}{Y!(N_A-Y)!}\cdot\frac{N_B!}{Y!(N_B-Y)!}y^{-2Y}\end{aligned}$$

式中 $a$ 代表单维溶体中相邻分子的间距,其他符号亦可交待如下:

$$\rho_A=f_Ae^{\frac{1}{2}c\phi_{AA}/kT}=f_Ae^{\phi_{AA}/kT}$$

$$\rho_B=f_Be^{\frac{1}{2}c\phi_{BB}/kT}=f_Be^{\phi_{BB}/kT}$$

$$y=e^{\phi/kT}=e^{\left(\frac{1}{2}\phi_{AA}+\frac{1}{2}\phi_{BB}-\phi_{AB}\right)/kT}$$

而在单维溶体的场合下,配位数为 c=2. 在正则配分函数的基础上,我们可以进一步给出,单维溶体的巨配分函数为

$$\begin{aligned}\Xi(T,\mu_A,\mu_B,a)&=\sum_{N_A,N_B}\varphi(T,N_A,N_B,a)e^{N_A\mu_A/kT}e^{N_B\mu_B/kT}\\&=\sum_{N_A,N_B}\frac{N_A!}{Y!(N_A-Y)!}\cdot\frac{N_B!}{Y!(N_B-Y)!}y^{-2Y}\lambda_A^{N_A}\lambda_B^{N_B}\\&=\sum_{Y=0}^{\infty}y^{-2Y}\lambda_A^Y\lambda_B^Y\sum_{N_A=0}^{\infty}\frac{N_A}{Y!(N_A-Y)!}\lambda_A^{N_A-Y}\\&\quad\cdot\sum_{N_B=0}^{\infty}\frac{N_B!}{Y!(N_B-Y)!}\lambda_B^{N_B-Y}\\&=\frac{1}{(1-\lambda_A)(1-\lambda_B)-\lambda_A\lambda_{By^{-2}}}\end{aligned}$$

式中

$$\lambda_A = \rho_A e^{\mu_A/kT}$$
$$\lambda_B = \rho_B e^{\mu_B/kT}$$

然后，我们可以从这个巨配分函数中得出$\overline{N_A}$，$\overline{N_B}$和$\overline{N_{AB}}$（$=2\,\overline{Y}$）的公式. 我们在这里还可以引用溶体的下列关系：

$$c\,\overline{N_A} = 2\,\overline{N_{AA}} + \overline{N_{AB}}$$
$$c\,\overline{N_B} = 2\,\overline{N_{BB}} + \overline{N_{AB}}$$

最后，我们可以得出易兴模型在单维溶体场合中的基本公式

$$\frac{\overline{N_{AA}} \cdot \overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}} \cdot \overline{N_{AB}}} = \frac{1}{4} e^{2\phi/kT}$$

整个推演过程和其中的关节可以参阅第十三章 § 36 中交待易兴模型和处理自旋体系的部分. 这个称为古根海姆方程的基本公式是下列似化学反应的似化学平衡方程：



$$AB + AB \rightleftharpoons AA + BB$$

而公式中的指数因子可以模拟为因子

$$e^{-\Delta\varepsilon_1/kT} = e^{-[(-\phi_{AA}-\phi_{BB})-(-\phi_{AB}-\phi_{AB})]/kT} = e^{2\phi/kT}$$

下面我们要把这个似化学平衡方程作为处理三维溶体的一个近似方程.

如果在三维溶体的场合中代表似化学平衡近似的是下列古根海姆方程的话：

$$\frac{\overline{N_{AA}} \cdot \overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}} \cdot \overline{N_{AB}}} = \frac{1}{4} e^{2\phi/kT}$$

那么代表高尔斯基-布喇格近似的应该是方程

$$\frac{\overline{N_{AA}} \cdot \overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}} \cdot \overline{N_{AB}}} = \frac{1}{4}$$

对比这两个基本公式后，我们不能不指出，似化学平衡近似要比高尔斯基-布喇格近似稍高一筹. 为什么这样说呢？在后者的基本公式中，溶体的 AB 近邻对数的平均$\overline{N_{AB}}$显得与互换能 $\phi$ 并无关系. 这只能是一个相当于高温极限的粗约结果. 而在似化学平衡方程中，我们不难窥见，当互换能 $\phi>0$ 和不同的分子 A 与 B 互相规避时，AB 近邻对数的平均$\overline{N_{AB}}$也确实会随着降低，而当互换能 $\phi<0$ 和不同的分子 A 和 B 相互优先配位时，$\overline{N_{AB}}$的确也会随着有所增高. 下面我们要根据似化学平衡方程得出正规溶体的混合能和混合自由能公式.

在似化学平衡处理中，我们可以为三维的正规溶体给出下列方程：

$$\frac{\overline{N_{AA}} \cdot \overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}} \cdot \overline{N_{AB}}} = \frac{1}{4} e^{2\phi/kT}$$
$$2\,\overline{N_{AA}} + \overline{N_{AB}} = cN_A$$
$$2\,\overline{N_{BB}} + \overline{N_{AB}} = cN_B$$

现令$\overline{N_{AB}} = c\,\overline{Y}$，则可得出

$$\overline{N_{AA}}=\frac{1}{2}c(N_A-\overline{Y})$$

$$\overline{N_{BB}}=\frac{1}{2}c(N_B-\overline{Y})$$

再令 $y=e^{\phi/kT}$，则可进一步得出一个$\overline{Y}$的二次方程如下：

$$(N_A-\overline{Y})(N_B-\overline{Y})=\overline{Y}^2y^2$$

为了便于求解和表达式中的$\overline{Y}$，我们可以按照下式引入一个新变数 $\beta$：

$$\overline{Y}=\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\left(\frac{2}{\beta+1}\right)$$

并把这个公式代入上面那个$\overline{Y}$的二次方程中. 经过简化后，我们可以得出变数 $\beta$ 的二次方程如下：

$$\beta^2-\left(\frac{N_A-N_B}{N_A+N_B}\right)^2=4\ \frac{N_AN_B}{(N_A+N_B)^2}y^2$$

现设溶体中分子 A 的克分子分数为 $x_A$，则上式可以进一步简化为

$$\beta^2=1+4x_A(1-x_A)(y^2-1)$$

并给出

$$\beta=+\sqrt{1+4x_A(1-x_A)(y^2-1)}$$

这里取＋号显然是合理的. 因为只有这样，当$\frac{1}{T}\to 0$ 和 $y\to 1$ 时，$\beta\to 1$，$\overline{Y}$也才能给出合理的值：

$$\overline{Y}\to\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}=\frac{1}{c}(\overline{N_{AB}})_0$$

通过上式给出的 $\beta$，我们可以把$\overline{Y}$，$\overline{N_{AB}}$和混合能的似化学近似式给出如下：

$$\overline{Y}=(N_A+N_B)x_A(1-x_A)\left(\frac{2}{\beta+1}\right)$$

$$\overline{N_{AB}}=c\,\overline{Y}=(N_A+N_B)x_A(1-x_A)c\left(\frac{2}{\beta+1}\right)$$

$$\Delta E=\overline{N_{AB}}\phi=(N_A+N_B)x_A(1-x_A)c\phi\left(\frac{2}{\beta+1}\right)$$

式中

$$\beta=\sqrt{1+4x_A(1-x_A)(y^2-1)}$$

下面我们将设法引出混合自由能公式. 为此，我们还须先交待若干重要的关节.

根据 § 37 中的公式，正规溶体的混合构型配分函数为

$$\varphi_M=\varphi(T,\phi,N_A,N_B)=\sum_{N_{AB}}\mathscr{K}(N_{AB})e^{-N_{AB}\phi/kT}$$

现在我们要按下式定义$\overline{N_{AB}}$：

$$\varphi_M = \varphi(T, \phi, N_A, N_B) = \Big[\sum_{N_{AB}} \mathscr{K}(N_{AB})\Big] e^{-\overline{\overline{N_{AB}}}\phi/kT}$$

$$= \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} e^{-\overline{\overline{N_{AB}}}\phi/kT}$$

这样定义的$\overline{\overline{N_{AB}}}$显然也是一个温度 $T$ 或倒数$\frac{1}{T}$的函数.不难指出,在高温极限下或当$\frac{1}{T}\to 0$ 时,上面的$\overline{N_{AB}}$和$\overline{\overline{N_{AB}}}$都给出高温极限值$(\overline{\overline{N_{AB}}})_0$,即

$$\overline{N_{AB}} \to (\overline{\overline{N_{AB}}})_0 = c\left(\frac{N_A N_B}{N_A + N_B}\right)$$

$$\overline{\overline{N_{AB}}} \to (\overline{\overline{N_{AB}}})_0 = c\left(\frac{N_A N_B}{N_A + N_B}\right)$$

这样定义的$\overline{\overline{N_{AB}}}$,是我们要在这里交待的第一个关节.如能设法求算这样的$\overline{\overline{N_{AB}}}$,我们就可得出溶体的混合配分函数和混合自由能公式.前面已经根据似化学平衡方程引出了从 $\beta$ 来计算$\overline{N_{AB}}$的公式,下面我们就要设法从似化学近似的$\overline{N_{AB}}$来联系$\overline{\overline{N_{AB}}}$和混合构型配分函数 $\varphi_M$.

通过上面的混合构型配分函数 $\varphi_M$,我们可以给出溶体的混合能如下:

$$\Delta E = kT^2\left(\frac{\partial \ln\varphi_M}{\partial T}\right)$$

$$= -kT\ln\varphi_M + kT\frac{\partial(T\ln\varphi_M)}{\partial T}$$

$$= \left[\overline{\overline{N_{AB}}} - T\left(\frac{d\,\overline{\overline{N_{AB}}}}{dT}\right)\right]\phi$$

根据混合构型配分函数的原始形式,我们可以得出溶体的混合能公式如下:

$$\Delta E = kT^2\left(\frac{\partial \ln\varphi_M}{\partial T}\right) = \left[\frac{\sum\limits_{N_{AB}} N_{AB}\mathscr{K}(N_{AB})e^{-N_{AB}\phi/kT}}{\varphi_M}\right]\phi = \overline{N_{AB}}\phi$$

现在我们正可以把似化学平衡方程给出的$\overline{N_{AB}}$,即

$$\overline{N_{AB}} = c\,\overline{Y} = N_0\ x_A(1 - x_A)c\phi\left(\frac{2}{\beta + 1}\right)$$

当作上式中的$\overline{N_{AB}}$,并对下列关系有所利用:

$$\overline{N_{AB}} = \overline{\overline{N_{AB}}} - T\left(\frac{d\,\overline{\overline{N_{AB}}}}{dT}\right)$$

这样,我们终于在似化学近似的$\overline{N_{AB}}$与上面定义的$\overline{\overline{N_{AB}}}$之间建立了适当的联系,并有可能在似化学近似的水平上得出混合配分函数和混合自由能函数等.但下面还有一个重要的关节要交待.我们可以把上式进一步演化如下:

$$d\left(\frac{\overline{\overline{N_{AB}}}}{T}\right) = \overline{N_{AB}}\,d\left(\frac{1}{T}\right)$$

对这个微分式进行积分后，可以得出

$$\frac{\overline{\overline{N_{AB}}}}{T}+C=\int\overline{N_{AB}}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)\Big]^{\frac{1}{T}}$$

在高温极限下或当$\frac{1}{T}\to 0$时，上式将成为

$$\int\overline{N_{AB}}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)^{\frac{1}{T}}=\frac{1}{T}(\overline{\overline{N_{AB}}})_0+C\to C$$

从而得出积分常数

$$C=\int\overline{N_{AB}}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)\Big]^{0}$$

最后，我们可以得出一个能从$\overline{N_{AB}}$求算$\overline{\overline{N_{AB}}}$的公式如下：

$$\frac{\overline{\overline{N_{AB}}}}{T}=\int_0^{\frac{1}{T}}\overline{N_{AB}}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\overline{\overline{N_{AB}}}=T\int_0^{\frac{1}{T}}\overline{N_{AB}}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

下面我们将利用这个公式给出似化学平衡近似中的混合配分函数和混合自由能函数.

根据上面的结果. 我们可以给出

$$\overline{\overline{N_{AB}}}=T\int_0^{\frac{1}{T}}\overline{N_{AB}}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$=(N_A+N_B)x_A(1-x_A)cT\int_0^{\frac{1}{T}}\left(\frac{2}{\beta+1}\right)\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

从式中可见，为了进一步求算这个积分，我们还需要把微分 $\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$换成 $\mathrm{d}\beta$. 为此，我们可以根据公式

$$\beta^2=1+4x_A(1-x_A)(y^2-1)$$

和

$$y=\mathrm{e}^{\phi/kT}$$

得出

$$2\beta\mathrm{d}\beta=2\left(\frac{\phi}{k}\right)(\beta-1+2x_A)(\beta+1-2x_A)\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$2\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)=\left(\frac{k}{\phi}\right)\frac{2\beta\mathrm{d}\beta}{(\beta-1+2x_A)(\beta+1-2x_A)}$$

代入上面的积分中后，可以得出

$$\frac{\overline{\overline{N_{AB}}}}{N_A+N_B}=x_A(1-x_A)\left(\frac{ckT}{\phi}\right)$$

$$\times \int_1^{\beta} \frac{2\beta \mathrm{d}\beta}{(\beta - 1 + 2x_A)(\beta + 1 - 2x_A)(\beta + 1)}$$

式中积分的下限 $\beta \to 1$，相当于 $\frac{1}{T} \to 0$. 在这个积分中，被积函数可以展开成部分分数如下：

$$\frac{2\beta}{(\beta-1+2x_A)(\beta+1-2x_A)(\beta+1)}$$
$$= \frac{1}{(\beta-1+2x_A)(\beta+1)} + \frac{1}{(\beta+1-2x_A)(\beta+1)}$$

这样，上述积分当给出

$$\int_1^{\beta} \frac{2\beta \mathrm{d}\beta}{(\beta - 1 + 2x_A)(\beta + 1 - 2x_A)(\beta + 1)}$$
$$= \left[\frac{1}{2(1 - x_A)} \ln\left(\frac{\beta - 1 + 2x_A}{\beta + 1}\right) + \frac{1}{2x_A} \ln\left(\frac{\beta + 1 - 2x_A}{\beta + 1}\right)\right]_1^{\beta}$$
$$= \frac{1}{2(1 - x_A)} \ln \frac{\beta - 1 + 2x_A}{x_A(\beta + 1)} + \frac{1}{2x_A} \ln \frac{\beta + 1 - 2x_A}{(1 - x_A)(\beta + 1)}$$

代入前面的 $\overline{N_{AB}}$ 公式中后，得出

$$\frac{\overline{N_{AB}}}{N_A + N_B} = \left(\frac{ckT}{2\phi}\right)\left[x_A \ln \frac{\beta-1+2x_A}{x_A(\beta+1)} + (1-x_A) \ln \frac{\beta+1-2x_A}{(1-x_A)(\beta+1)}\right]$$

最后，在似化学平衡近似中，溶体的混合自由能函数可以给出如下：

$$\Delta F = -kT \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\ N_B!} + \overline{N_{AB}}\phi$$

$$\frac{\Delta F}{\Delta T} = x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A) + \frac{1}{2} c\left[x_A \ln \frac{\beta-1+2x_A}{x_A(\beta+1)} + (1-x_A) \ln \frac{\beta+1-2x_A}{(1-x_A)(\beta+1)}\right]$$

通过下列两式：

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

$$(N_A + N_B)\beta = \sqrt{4N_A N_B e^{2\phi/kT} + (N_A - N_B)^2}$$

我们也可以把混合自由能函数写成

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{1}{2} c N_A \left[\ln\left(\sqrt{4N_A N_B e^{2\phi/kT} + (N_A - N_B)^2} + N_A - N_B\right) - \ln\left(\sqrt{4N_A N_B e^{2\phi/kT} + (N_A - N_B)^2} + N_A + N_B\right)\right.$$

$$
-\frac{c-2}{c}\ln\frac{N_A}{N_A+N_B}\Big]
$$

$$
+\frac{1}{2}cN_B\Big[\ln(\sqrt{4N_AN_Be^{2\phi/kT}+(N_A-N_B)^2}
$$

$$
-N_A+N_B)
$$

$$
-\ln(\sqrt{4N_AN_Be^{2\phi/kT}+(N_A-N_B)^2}+N_A+N_B)
$$

$$
-\frac{c-2}{c}\ln\frac{N_B}{N_A+N_B}\Big]
$$

下面我们还要根据这个公式联系正规溶体的一些效应.

在§38中分析正规深体与喇乌耳定律的关系时,我们会得出

$$
kT\ln\frac{[P_A]_{(A,B)}}{[P_A]_A}=[\mu_A]_{(A,B)}-[\mu_A]_A=\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial N_A}\right)_{T,\phi,N_B}
$$

$$
kT\ln\frac{[P_B]_{(A,B)}}{[P_B]_B}=[\mu_B]_{(A,B)}-[\mu_B]_B=\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial N_B}\right)_{T,\phi,N_A}
$$

根据似化学平衡处理给出的混合自由能公式,我们可以得出

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial N_A}\right)_{T,\phi,N_B}=&\frac{1}{2}ckT\Big[\ln(\sqrt{4N_AN_Be^{2\phi/kT}+(N_A-N_B)^2}\\
&+N_A-N_B)\\
&-\ln(\sqrt{4N_AN_Be^{2\phi/kT}+(N_A-N_B)^2}+N_A+N_B)\\
&-\frac{c-2}{c}\ln\frac{N_A}{N_A+N_B}\Big]\\
=&kT\ln\left\{x_A\left[\frac{\beta-1+2x_A}{x_A(\beta+1)}\right]^{\frac{1}{2}c}\right\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial N_B}\right)_{T,\phi,N_A}=&\frac{1}{2}ckT\Big[\ln(\sqrt{4N_AN_Be^{2\phi/kT}+(N_A-N_B)^2}\\
&-N_A+N_B)\\
&-\ln(\sqrt{4N_AN_Be^{2\phi/kT}+(N_A-N_B)^2}+N_A+N_B)\\
&-\frac{c-2}{c}\ln\frac{N_B}{N_A+N_B}\Big]\\
=&kT\ln\left\{(1-x_A)\left[\frac{\beta+1-2x_A}{(1-x_A)(\beta+1)}\right]^{\frac{1}{2}c}\right\}
\end{aligned}
$$

从而可以得出

$$
\frac{[P_A]_{(A,B)}}{[P_A]_A}=x_A\left[\frac{\beta-1+2x_A}{x_A(\beta+1)}\right]^{\frac{1}{2}c}
$$

$$
\frac{[P_B]_{(A,B)}}{[P_B]_B}=(1-x_A)\left[\frac{\beta+1-2x_A}{(1-x_A)(\beta+1)}\right]^{\frac{1}{2}c}
$$

从这个结果中,我们不难窥见,互换能 $\phi>0$ 的溶体会对喇乌耳定律给出正偏差,而

在互换能 $\phi<0$ 的场合下就会给出负偏差.

现在我们要在似化学平衡近似的水平上分析正规溶体的临界混合现象.

从前面的混合自由能公式中,我们不难指出,在似化学近似中,函数 $\Delta F$ 也是左右对称的,它如果在组成 $x'_A$ 处给出 $\frac{\partial \Delta F}{\partial x_A}=0$ 的话,一定也会在 $x''_A=1-x'_A$ 处给出 $\frac{\partial \Delta F}{\partial x_A}=0$,从而函数 $\Delta F$ 给出这样的 $x'_A$ 和 $x''_A$ 的条件为

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial x_A}=\frac{\partial \Delta F}{\partial x_B}$$

这个方程可以逐步演化如下:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial x_A}=\frac{\partial \Delta F}{\partial x_B}$$

$$x_A\left[\frac{\beta-1+2x_A}{x_A(\beta+1)}\right]^{\frac{1}{2}c}=(1-x_A)\left[\frac{\beta+1-2x_A}{(1-x_A)(\beta+1)}\right]^{\frac{1}{2}c}$$

$$\frac{\beta-1+2x_A}{\beta+1-2x_A}=\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right)^{\frac{c-2}{c}}=r^{\frac{c-2}{c}}$$

式中分子数比

$$r=\frac{x_A}{1-x_A}$$

现在再令 $\gamma=r^{\frac{c-2}{c}}$,则上面的方程可演化为

$$\frac{\beta-1+2x_A}{\beta+1-2x_A}=\gamma$$

从这个方程中可以解出

$$\beta=(1-2x)\left(\frac{1+\gamma}{1-\gamma}\right)$$

并进一步给出

$$\beta^2-(1-2x)^2=4x(1-x)y^2=4\gamma\left(\frac{1-2x}{1-\gamma}\right)^2$$

$$y=e^{\phi/kT}=\sqrt{\frac{\gamma}{x(1-x)}}\left(\frac{1-2x}{1-\gamma}\right)$$

最后,我们可以把这个方程演化为

$$e^{\phi/kT}=\frac{1-r}{r^{1/c}-r^{(c-1)c}}$$

在式中我们不难验证,如果分子数比 $r'=\frac{x'_A}{1-x'_A}$ 能满足上述方程的话,分子数比

$$r''=\frac{x''_A}{1-x''_A}=\frac{1-x'_A}{x'_A}=\frac{1}{r'}$$

一定也满足这个方程.

我们不难验证，上面的 $x'_A$ 和 $x''_A$ 正是二相区中两个并存的溶体相的组成. 而在临界温度，$x'_A=x''_A=\frac{1}{2}$，$r=1$. 现设在将达而未达临界温度时，与组成 $x'_A$ 对应的分子数比设为

$$r=\frac{x'_A}{1-x'_A}=1-\delta$$

则当 $T\to T_c$，$r\to 1$ 和 $\delta\to 0$ 时，前面的方程当给出

$$e^{\phi/kT_c}=\frac{1-r}{r^{1/c}-r^{(c-1)/c}}=\frac{1-(1-\delta)}{(1-\delta)^{1/c}-(1-\delta)^{(c-1)/c}}$$

$$\frac{\delta}{\left(1-\frac{1}{c}\delta\right)-\left(1-\frac{c-1}{c}\delta\right)}=\frac{c}{c-2}$$

从而可以得出溶体的临界温度公式如下：

$$T_c=\phi/k\ln\frac{c}{c-2}$$

从式中可见，在互换能 $\phi\not>0$ 的场合下，溶体并无临界混合现象. 对单维溶体来说，这个公式是精确的. 而根据这个公式，配位数 c=2 的单维溶体当给出，临界温度 $T_c=0$. 这意味着，在单维溶体中根本不会发生临界混合现象. 对三维溶体来说，似化学平衡处理给出的公式也是近似的，但不同于高尔斯基-布喇格近似给出的公式

$$T_c=\frac{1}{2}\left(\frac{c\phi}{k}\right)$$

不难验证，在配位数 c≫2 的场合下，这两种近似给出的临界温度将趋于一致.

本章交待了处理正规溶体的两种近似和取得的重要结果. 对溶体的统计理论来说，还有不少重要的问题和方法可以介绍，但我们只好把这样的介绍委诸溶体理论的专门著作了.

## 习　　题

XIV-1　请阐述正规溶体模型的要点，并请根据这个模型引出溶体的配分函数和主要的热力学函数.

XIV-2　请阐述高尔斯基 - 布喇格近似的要点，并请引出正规溶体的高尔斯基 - 布喇格近似的基本公式

$$\frac{\overline{N_{AA}}\cdot\overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}}\cdot\overline{N_{AB}}}=\frac{1}{4}$$

最后请按照这个近似引出正规溶体的混合构型配分函数、混合自由能、混合能和混合熵公式.

XIV-3　请验证，高尔斯基 - 布喇格近似为正规溶体给出的蒸汽压公式

$$[P_A]_{(A,B)}=[P_A]_A[x_A e^{(1-x_A)^2c\phi/kT}]$$

$$[P_B]_{(A,B)}=[P_B]_B[(1-x_A)e^{x_A^2c\phi/kT}]$$

能适应热力学给出的杜埃姆-马古斯方程.

XⅣ-4 请在图 38-5 中推引公式

$$\frac{x''_A - x'''_A}{x''_A - x'_A}\tilde{G}(x'_A) + \frac{x'''_A - x'_A}{x''_A - x'_A}\tilde{G}(x''_A)$$

$$= \tilde{G}(x'_A) + \frac{x'''_A - x'_A}{x''_A - x'_A}[\tilde{G}(x''_A) - \tilde{G}(x'_A)] < \tilde{G}(x'''_A)$$

XⅣ-5 请根据高尔斯基-布喇格近似为一个互换能 $\phi > 0$ 的正规溶体的二相区引出公式

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = e^{-(1-2x_A)c\phi/kT}$$

并请就此公式讨论二相区的情况.

XⅣ-6 现在考虑一个合金体系 A-B,在 300°K 时金属 A 和 B 相互间的溶解度,如以原子百分数计,都约为 1%,请为这个合金体系求算 $c\phi$ 的值.

XⅣ-7 请为组成相当于 CuZn 的 $\beta$-黄铜引出有序度 $\mathscr{S}$ 的方程

$$\mathscr{S} = \tanh\left(-\frac{c\phi}{2kT}\mathscr{S}\right)$$

并请讨论,如何可以从这个方程得出图 38-8 中的图线.最后请就这个方程和所得图线引出下列结果和结论:

(1) $\beta$-黄铜的互换能 $\phi < 0$

(2) 有序化的临界温度公式为

$$T_c = -\frac{c\phi}{2k}$$

(3) 有序-无序转化是一种合作现象.

XⅣ-8 请为无序化对 $\beta$-黄铜的比热所作贡献引出公式

$$\Delta C = \frac{1}{2}R\left[\frac{d(1 - \mathscr{S}^2)}{d\left(\frac{T}{T_c}\right)}\right]$$

并请根据表 38-1.得出图 38-10 中的比热曲线.

XⅣ-9* 福勒提出一个正规定域单分子层吸附相模型.请按高尔斯基-布喇格近似和下列步骤论证,吸附相的正则配分函数为

$$\varphi^{(1)} = \frac{M_s!}{M!(M_s - M)!}[(Q_0)^{(1)}{}_A]^M e^{c\phi_{AA}M^2/2M_s/kT}$$

而福勒吸附等温式为

$$P = \frac{\theta}{1-\theta}\cdot\frac{\left[\frac{(Q^\circ_o)^{(2)}_A}{N_o}\right]}{(Q_0)^{(1)}_A}e^{-(\Delta\epsilon_1)_A/kT}e^{-c\phi_{AA}\theta/kT}$$

式中 $c$ 和 $\phi_{AA}$ 分别为吸附位置的配位数和一对相邻吸附分子 AA 之间的作用能.

(1) 定域单分子层的吸附相中有三种相邻的吸附位置对,它们可以分别通过 00,A0 和 AA 来表示,在此 0 代表空的吸附位置,而 A 代表吸附了分子 A 的吸附位置.现设吸附相中这三种相邻吸附位置对的数目各为 $N_{00}$,$N_{A0}$ 和 $N_{AA}$,则请引出公式

$$2N_{AA} + N_{A0} = cM$$

$$2N_{00} + N_{A0} = c(M_s - M)$$

(2) 请根据高尔斯基-布喇格近似的基本公式引出公式

$$\overline{N_{AA}} = \frac{1}{2}cM^2/M_s$$

(3) 请根据正规定域单分子层模型论证，吸附相的构型能为

$$E_K^{(1)} = -\overline{N_{AA}}\phi_{AA} = -\frac{1}{2}c\phi_{AA}M^2/M_s$$

并请引出吸附相的正则配分函数.

(4) 最后请根据正则配分函数逐步引出上述吸附等温式.

[参阅　Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics(1939), 429—431 页.]

XIV-10*　请根据 XIV-9 中的福勒吸附等温式引出函数

$$y(\theta) = \ln\frac{P(\theta)}{P\left(\frac{1}{2}\right)} = \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \left(\theta - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{c\phi_{AA}}{kT}\right)$$

$$y'(\theta) = \frac{1}{\theta} - \frac{1}{1-\theta} - \frac{c\phi_{AA}}{kT}$$

$$y''(\theta) = -\frac{1}{\theta^2} + \frac{1}{(1-\theta)^2}$$

并请按参数值 $\left(\frac{c\phi_{AA}}{kT}\right) = -4, 0, +4, +8$ 作图画出图线 $y(\theta)$.

(1) 请验证，在 $\phi_{AA} < 0$ 的场合下，$y'(\theta) > 0$，而在 $\phi_{AA} > 0$ 的场合下，当 $T > \frac{1}{4}\left(\frac{c\phi_{AA}}{k}\right)$ 时，$y'(\theta) > 0$，而当 $T < \frac{1}{4}\left(\frac{c\phi_{AA}}{k}\right)$ 时，$y'(\theta) < 0$.

(2) 请验证吸附等温线上 $y'(\theta) < 0$ 的部分相当于图 31-1 中简化温度 $T_r < 1$ 的等温线 $P_r(v_r)$ 上 $\frac{dP_r}{dv_r} > 0$ 的部分.

(3) 请验证，在 $\phi_{AA} > 0$ 的场合下，吸附相中可以发生给出二相区的临界现象，而临界温度 $T_c = \frac{1}{4}\left(\frac{c\phi_{AA}}{k}\right)$.

(4) 请验证，在 $\phi_{AA} > 0$ 的场合下，当 $T = \frac{1}{2}T_c$ 时，$y(\theta) = 0$ 的三个根各为 $\theta' = 0.021$，$\theta''' = \frac{1}{2}$ 和 $\theta'' = 0.979$，请说明 $\theta'$ 和 $\theta''$ 所代表的意义.

[参阅　Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics(1939), 432—434 页.]

XIV-11　请为单维正规溶体引出巨配分函数公式

$$\Xi(T, \mu_A, \mu_B, a) = \frac{1}{(1-\lambda_A)(1-\lambda_B) - \lambda_A\lambda_B{}^{y-2}}$$

和易兴模型的基本公式

$$\frac{\overline{N_{AA}} \cdot \overline{N_{BB}}}{\overline{N_{AB}} \cdot \overline{N_{AB}}} = \frac{1}{4}e^{2\phi/kT}$$

XIV-12　请根据易兴模型为正规溶体逐步引出混合构型配分函数公式

$$\varphi_M = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}\exp\left[-\frac{\phi}{k}\int_0^{\frac{1}{T}}\overline{N_{AB}}\,d\left(\frac{1}{T}\right)\right]$$

式中

$$\overline{N_{AB}} = (N_A + N_B)x_A(1 - x_A)c\left(\frac{2}{\beta+1}\right)$$

$$\beta = \sqrt{1 + 4x_A(1 - x_A)(y^2 - 1)}$$

$$y = e^{\phi/kT}$$

XIV-13　请根据似化学近似为正规溶体给出的组分 A 和 B 的蒸汽压公式验证下列两点：

(1) 互换能 $\phi > 0$ 的正规溶体将对喇乌耳定律给出正偏差，而 $\phi < 0$ 的正规溶体将给出负偏差.

(2) 这些蒸汽压公式也能适应热力学给出的杜埃姆 - 马古斯方程.

XIV-14　请根据似化学近似引出正规溶体的临界温度公式

$$T_c = \frac{\phi}{k\ln\left(\frac{c}{c-2}\right)}$$

并请进一步验证，当配位数 $c \gg 2$ 时，似化学近似给出的临界温度

$$T_c \to \frac{c\phi}{2k}$$

即与高尔斯基 - 布喇格近似给出者趋于一致.

XIV-15　请论证，单维正规溶体不可能发生临界混合现象，从而不可能形成一个二相体系.

XIV-16*　请论证，似化学近似相当于下列混合构型配分函数：

$$\varphi_M(T,\phi,N_A,N_B) = \sum_{N_{AB}} \mathscr{K}(N_A,N_B,N_{AB})e^{-N_{AB}\phi/kT}$$

$$\mathscr{K}(N_A,N_B,N_{AB}) = \frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$$

$$\frac{\left[\frac{1}{2}c(N_A - Y^*)\right]!\left\{\left[\frac{1}{2}cY^*\right]!\right\}^2\left[\frac{1}{2}c(N_B - Y^*)\right]!}{\left[\frac{1}{2}(N_A - Y)\right]!\left\{\left[\frac{1}{2}cY\right]!\right\}^2\left[\frac{1}{2}c(N_B - Y)\right]!}$$

$$Y^* = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}$$

[参阅　Guggenheim, Mixtures(1952), 42—46 页; Chang(张宗燧), *Proc. Roy. Soc.*, **A173**, 47(1939).]

# 经典文献


[1] Maxwell, *Phil. Mag.*, **19**, 22(1860).

[2] Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie(1896).

[3] Planck, *Ann. der Physik*, **1**, 69(1900); **4**, 553(1901).

[4] Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics(1902).

[5] Langevin, *J. Phys.*, (**4**)**4**, 678(1905).

[6] Planck, Vorlesung über die Theorie der Wärmestrahlung(1906).

[7] Nernst, *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen*, Math. -physik. Kl. (1906), 1.

[8] Einstein, *Ann. der Physik*, **22**, 180(1907).

[9] Perrin, *Compt. Rend.*, **146**, 967(1908).

[10] Planck, *Phys. Z.*, **12**, 681(1911).

[11] Nernst, *Sitz. Ber. Berlin* (1912), 134.

[12] Debye, *Ann. der Physik*, **39**, 789(1912).

[13] Debye, , *Phys. Z.*, **13**, 97(1912).

[14] Einstein, *Phys. Z.*, **18**, 121(1917).

[15] Darwin and Fowler, *Phil. Mag.*, **44**, 450, 823(1922).

[16] Bose, *Z. Physik*, **26**, 178(1924); Einstein, Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss. (1924), 261.

[17] Ising, *Z. Physik*, **31**, 253(1925).

[18] Fermi, *Z. Physik*, **36**, 902(1926); Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **A112**, 661(1926).

# 主要符号表

（每项后数字为首次出现时页码）

**A** 反对称(antisymmetry)
$A_{ji}$,$B_{ij}$,$B_{ji}$ 爱因斯坦系数
Ak 声(Akustik)
A,B,C,D 用以区别原子或分子
*A* 断面积
*A* 指数前因子或频率因子
a 活化(activation)
*a*,*b*,*c* 分子中原子的平衡位置坐标
*a* 点阵周期
*a*,*b*,*c* 矩形箱的三边之长
B 玻耳兹曼(Boltzmann)
$\mathscr{B}$ 刚性转子项参数
b 沸腾(boiling)
*b* 集团积分
*C* 比热
*C* 电容
**c** 以单位体积中的克分子数所表达的浓度
c 临界(critical)
*c* 柱形容器之高
*c* 光速或波动传播速度
*c* 方向余弦
c 配位数
D 德拜(Debye )
*D* 离解能
*D* 碰撞直径
$\mathscr{D}$ 非刚性参数
d 给电子体(donor)
*d* 标准偏差
E 爱因斯坦(Einstein)
E 电子运动(electronic motion)
*E* 体系的能
$E_K$ 构型能
$E_{AK}$ 声能
$\mathscr{E}$ 电场
e 平衡(equilibrium)
*e* 自然对数之底
*e* 电子的电荷
*F* 弹力
*F* 自由能
$\mathscr{F}$ 表观电场强度
$\mathscr{F}$ 弗仑克尔(френкель)
f 冻结(frozen)
f 自由(free)
*f* 弹力常数
G 重力(gravitation)
G 自由焓
$\mathscr{g}$ 核自旋状态数
g 重力加速度
g 禁带隙(forbidden gap)
g 气体
*g* 液体径向分布函数
$\mathscr{g}$ 活化络合体分子的分解速率($=\frac{1}{\tau}$)
*H* 焓函数
*H* 哈密顿函数
[*H*] 哈密顿算符
$\mathscr{H}$ 磁场强度
h 空穴(hole)
*h* 普朗克常数
I 感生(induction)
I 内部(internal)
*I* 光强度
*I* 转动惯量
*I* 核自旋数

$I_A, I_B, I_C$ 在 $X^\circ, Y^\circ, Z^\circ$ 三个方向上的转动惯量组元

$I$ 电离势

$I$ 磁化强度

$I$ 单位面积上热发射电流

$\mathbf{I}, \mathbf{J}, \mathbf{K}$ 矢量坐标

i 转换(inversion)

$i$ 量子状态等的顺序数

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 矢量坐标

$J$ 转动量子数

$j$ 能级的顺序数

K 绝对温标(Kelvin)

K 构型(Konfiguration)

$K$ 平衡常数

$\mathcal{K}$ 组合的排列数

$k$ 玻耳兹曼常数

$k$ 波动的传播常数

$k, k_r$ 速度常数

$k_N{}^*, k_c$ 用以区别不同的浓度单位下表出的速度常数

L 纵(longitudinal)

$L$ 郎之万函数

$L_m$ 熔化热

$L_b$ 蒸发热

l 液体(liquid)

$l$ 平均自由程

M 镜面的反映动作

M 混合(mixing)

$M$ 磁量子数

$M$ 总磁矩

$M$ 分子量

$M$ 被吸附分子数

$M_s$ 能吸附分子的定点数

m 凝固或熔化(melting)

$m$ 分子质量

$m_e$ 电子质量

N 核自旋运动(nuclear spin)

$N$ 体系中的分子数

$N^*$ 单位体积中的分子数

$N_0$ 阿伏伽德罗常数

$\mathcal{N}$ 标本体系数

$\mathbf{n}$ 系综的能级分布数

$n$ 分布在子的能级和状态上的分子数

$n(v)$ 速度分布函数

$n(p,q,r)$ 状态分布数

O, P, Q 定点

**O** 取向

$o$- 正-(ortho-)

P 可几率

$P$ 压力

$\mathcal{P}$ 极化度

$\mathcal{P}$ 坐标对换操作

p 动量坐标

$p_x, p_y, p_z$ 动量在 $x, y, z$ 方向上的分量

$p, q, r$ 平动量子数

$p^-$ 仲—(para—)

$\not{p}$ 可几率因子或空间因子

$Q$ 子的配分函数或状态和

$Q_0$ 按子的基态能值 $\varepsilon_1 = 0$ 给出的 $Q$

$q$ 简化简正坐标

q 位置坐标

q 反应坐标值

q 简化坐标

$q$ 热量

$q$ $q$-势函数

R 转动(rotation)

$R$ 气体常数

$R_\sigma$ 对称数乘积比

r 极坐标模

r 简化(reduced)

$r$ 核间距离

$r_e$ 平衡核间距离

$r$ 相对偏差

$r$ 反射系数

S 对称(symmetry)

$S$ 表面

$S$　熵

$S_M$　混合构型熵

$\mathscr{S}$　单位体积气体提供的固体表面积

$\mathscr{S}$　量热熵

$\mathscr{S}$　有序度

s　升华(subilmation)

$s$　运动自由度

$k$　对称性因子

$\mathscr{S}$　萧脱基(Schottky)

T　横(transverse)

Tr　平动(translation)

$T$　绝对温度

$\mathscr{T}$　动能函数

$t$　体系的微观状态数

$t$　系综的微观状态数

t　转化(transition)

$t$　时间

$U(q)$　不完全气体的位能函数

$u$　分子成对互作用的位能函数

$u$　辐射能量

V　振动(vibration)

$V$　体积

$\mathscr{V}$　位能函数

$\mathscr{V}$　电位差

$\omega$　有效体积

v　振动量子数

$v$　每个分子摊到的气体体积

$v$　分子运动速度

$v_0$　范德华气体分子体积

$W$　功

$\overline{W}$　平均相对速度

X　某一种分布

X　活华络合体

X,Y　运动形式

$X,Y,Z$　固定在分子中的坐标轴

$X^\circ,Y^\circ,Z^\circ$　主坐标轴

$x$　克分子分数

$x_e$　非谐性参数

$x,y,z$　坐标

Z　碰撞数

$\alpha$　原子顺序数

$\alpha$　极化率

$\alpha$　同位素交换分离因子

$\alpha_e$　转动－振动互作用项参数

$\alpha,\beta$　未定乘数

$\delta$　周相

$\delta$　活化络合体沿反应坐标轴存在的范围

$\epsilon$　子的能值

$\epsilon$　零点能

$\epsilon$　介电常数

$\Theta$　特征温度

　$\Theta_E$　爱因斯坦温度

　$\Theta_D$　德拜温度

　$\Theta_R$　转动特征温度

$\theta$·　极坐标幅角

$\kappa$　电化率

$\kappa$　体积磁化率

$\kappa$　穿透系数

$\kappa$　压缩系数

$\lambda$　波长

$\mu$　磁矩

$\mu$　偶极矩

$\mu_B$　玻尔磁子

$\nu$　基本频率

$\Xi$　巨配分函数

$\rho$　密度

$\sigma$　对称数

$\sigma$　泊松比

$\sigma$　分子直径

　$\sigma_{AB}$ 分子 A 与 B 间有效半径

$\tau$　时间

$\tau$　寿命

$\Phi$　方位角坐标

$\Phi$　体系的配分函数

$\phi$　互换能

$\varphi$　正则配分函数

| 符号 | 含义 |
|---|---|
| $\varphi$ | 极坐标幅角 |
| $\tilde{\chi}$ | 克分子磁化率 |
| $\Psi$ | 全波函数或核波函数 |
| $\psi$ | 全波函数或核波函数中的因子 |
| $\Omega$ | 总微观状态数 |
| $\omega$ | 简并度 |
| $\omega$ | 角速度 |
| $\omega_e$ | 角频率 |

# 附　　录

## 自然常数

$h = 6.625_2 \times 10^{-27}$ 厄·秒

$k = 1.380_4 \times 10^{-16}$ 厄·分子$^{-1}$·度$^{-1}$

$N_o = 6.023_0 \times 10^{23}$ 分子·克分子$^{-1}$

$$R = \begin{cases} 8.314_4 \times 10^7 & \text{厄·克分子}^{-1}\text{·度}^{-1} \\ 1.987_2 & \text{卡·克分子}^{-1}\text{·度}^{-1} \\ 82.05_1 & \text{大气压·厘米}^3\text{·克分子}^{-1}\text{·度}^{-1} \end{cases}$$

$c = 2.99793_0 \times 10^{10}$ 厘米·秒$^{-1}$

$e = 4.8028_6 \times 10^{-10}$ 静电单位

$m_e = 9.108_3 \times 10^{-28}$ 克

$m_p = 1.6723_7 \times 10^{-24}$ 克

$\mu_B = \dfrac{he}{4\pi m_e c} = 0.9273_1 \times 10^{-20}$ 厄·高斯$^{-1}$

$0℃ \equiv 273.15°K$

大气压 $= 1.0132_5 \times 10^6$ 达因·厘米$^{-2}$

### 能量单位换算因子

| 厄·分子$^{-1}$ | 电子伏特 | 厘　米$^{-1}$ | 卡·克分子$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $6.2420 \times 10^{11}$ | $5.0348 \times 10^{15}$ | $1.4395 \times 10^{16}$ |
| $1.6021 \times 10^{-12}$ | 1 | 8066.04 | 23062 |
| $1.9862 \times 10^{-16}$ | $1.2398 \times 10^{-4}$ | 1 | 2.8592 |
| $6.9468 \times 10^{-17}$ | $4.3362 \times 10^{-5}$ | 0.34975 | 1 |

# 常用定积分公式

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \cdots \cdot (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$